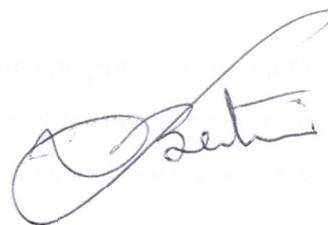


DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**REACTIVIDAD DE LOS CÚMULOS Rh_6 ,
 Rh_6^+ Y Rh_6^- PARA LA DISOCIACIÓN DE N_2O :
UN ESTUDIO DFT/ZORA**

Tesis que presenta
Héctor Isai Francisco Rodríguez
Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias Químicas

Asesora: Dra. Virineya Sonia Bertin Mardel

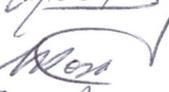


Jurado calificador

Presidente: Dr. Francisco Miguel Castro Martínez



Secretario: Dr. Marco Antonio Mora Delgado



Vocal: Dr. Jorge Ramón Soto Mercado



Dedicatorias

A mi madre, Martha

Con todo mi cariño y amor para ti que hiciste todo en la vida para que yo pudiera lograr mis metas, por motivarme y darme la mano cuando sentía que el camino se terminaba y por haberme hecho quien soy... Gracias.

A mi pareja, Maribel

Por su paciencia y comprensión, preferiste sacrificar tu tiempo para que yo pudiera cumplir con el mío. Por tu bondad y sacrificio me inspiraste a ser mejor para ti, ahora puedo decir que esta tesis lleva mucho de ti, gracias por estar siempre a mi lado.

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, pues a ella debo mi formación académica. Su abrigo ha sido indispensable para la realización de esta tesis.

De manera especial, quiero expresar mi agradecimiento a mi asesora de tesis, la Dra. Virineya Bertin Mardel por haberme impulsado a realizar mis estudios de maestría, por todo su apoyo y paciencia en la realización y culminación de esta tesis. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis.

Así mismo, agradezco al M.C. Julio Cesar González, a los Dres. Enrique Poulain y Oscar Olvera, miembros del grupo de Física Molecular Aplicada de la UAM Azcapotzalco, quienes han compartido sus conocimientos conmigo y han colaborado en la discusión de esta tesis.

Gracias también a los profesores que me impartieron cátedra durante esta etapa de maestría. Sus conocimientos han sido fundamentales para mi formación como investigador.

A mis sinodales, los Dres. Miguel Castro Martínez, Marco Mora Delgado y Jorge Soto Mercado, por el tiempo dedicado en la revisión de mi tesis y por sus valiosas correcciones.

A mis compañeras Victoria Gámez, Ivonne Vergara y Claudia Urquiza por su apoyo, su ayuda y por todo lo que me han aportado durante estos dos años.

También agradezco a mi familia, quienes me han apoyado de manera incondicional y quienes han creído en mí siempre. Ellos han sido una gran motivación para finalizar este proyecto.

Por último, le doy las gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

Tabla de contenido

Tabla de contenido.....	7
Índice de tablas	9
Resumen	11
Summary	13
Capítulo I. Introducción	15
1.1. Estructura de la Tesis	17
1.2. Justificación	18
1.3. Hipótesis	19
1.4. Objetivos	19
1.4.1. Objetivo general	19
1.4.2. Objetivos específicos.....	20
Capítulo II. Antecedentes.....	21
Capitulo III. Metodología	27
Capitulo IV. Resultados y Discusión.....	31
4.1. Validación del método: Átomo de Rh y dímero de Rh.....	31
4.2. Optimización de cúmulos Rh ₆	32
4.3. Descripción de la molécula N ₂ O.....	37
4.4. Aproximación de N ₂ O sobre cúmulos de Rh ₆	38
4.4.1. Interacción de N ₂ O con el cúmulo Rh ₆ octaédrico.....	38
4.4.2. Interacción de N ₂ O con el cúmulo Rh ₆ prismático	46
4.4.3. Análisis de población de Hirshfeld para Rh ₆ neutro	49

4.5. Optimización del cúmulo Rh_6^+	52
4.5.1. Interacción de N_2O con el cúmulo Rh_6^+ octaédrico	53
4.5.2. Interacción de N_2O con el cúmulo Rh_6^+ prismático.....	57
4.5.3. Análisis de población de Hirshfeld para Rh_6^+	59
4.6. Optimización del cúmulo Rh_6^-	61
4.6.1. Aproximaciones de N_2O hacia el cúmulo Rh_6^- octaédrico.....	62
4.6.2. Aproximaciones de N_2O hacia el cúmulo Rh_6^- prismático.....	67
4.6.3. Análisis de población de Hirshfeld para Rh_6^-	71
Capítulo V. Conclusiones.....	75
5.1. Perspectivas.....	77
Apéndices.....	79
Apéndice A. Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).....	79
A.1. Antecedentes	79
A.2. Primer Teorema de Hohenberg y Kohn	80
A.3. Segundo Teorema de Hohenberg y Kohn	82
A.4. Aproximación de Khon-Sham.....	83
Apéndice B. Método ZORA (Zero Order Regular Approximation).....	86
Apéndice C. Aproximación Frozen Core (núcleo congelado).....	89
Apéndice D. Análisis de Población de Hirshfeld.....	91
Bibliografía.....	93

Índice de tablas

Tabla 1. Caracterización de isómeros Rh ₆ . Se indica la multiplicidad de espín (M), energía de enlace (E _b), energías relativas (ΔE _b), distancia promedio Rh–Rh (d) y frecuencias de vibración de máxima intensidad (ν)	34
Tabla 2. Parámetros estructurales de N ₂ O. Multiplicidad de espín (M), energía de enlace (E _b), energías relativas (ΔE _b), distancia de enlace (d), cargas de Hirshfeld (q), frecuencias de vibración obtenidas en los cálculos y experimentalmente (ν*)	37
Tabla 3. Energías de interacción (E _{ads}) de las diferentes multiplicidades de espín (M), en las aproximaciones de N ₂ O hacia la partícula de Rh ₆ (geometría octaédrica) hacia átomos y enlaces Rh–Rh	39
Tabla 4. Aproximaciones de N ₂ O sobre las caras del cúmulo Rh ₆ (octaedro). Se presentan energías de interacción (E _{ads}) para las diferentes multiplicidades de espín (M) ...	41
Tabla 5. Distancias de enlaces representativos para 3 casos distintos en las multiplicidades estudiadas para la geometría octaédrica. (d) representa la distancia de enlace entre los distintos átomos, Δd es el cambio de la distancia Rh–Rh, respecto al cúmulo antes y después de la reacción	43
Tabla 6. Energías de interacción (E _{ads}) de las diferentes multiplicidades de espín (M), en las aproximaciones de N ₂ O hacia la partícula de Rh ₆ (geometría prismática).....	47
Tabla 7. Distancias de enlaces representativos para 3 casos distintos en las multiplicidades estudiadas para la geometría tipo prisma. (d) representa la distancia promedio de enlace entre los distintos átomos, Δd es el cambio de la distancia Rh–Rh, respecto al cúmulo antes y después de la reacción	48
Tabla 8. Análisis de la distribución de carga para tres casos, para el sistema neutro con geometría octaédrica y prismática, M = 7	50
Tabla 9. Caracterización de isómeros Rh ₆ ⁺ . Se indica la multiplicidad de espín (M), energía de enlace (E _b), energías relativas (ΔE _b), distancia promedio Rh–Rh (d) y frecuencias de vibración de máxima intensidad (ν)	52
Tabla 10. Energías de interacción (E _{ads}) de las diferentes multiplicidades de espín (M), en las aproximaciones de N ₂ O hacia la partícula de Rh ₆ ⁺ (geometría octaédrica)...	54
Tabla 11. Distancias de enlaces representativos para 3 casos distintos en las multiplicidades estudiadas para la geometría octaédrica Rh ₆ ⁺ . (d) representa la distancia promedio de enlace entre los distintos átomos, Δd es el cambio de la distancia Rh–Rh, respecto al cúmulo antes y después de la reacción	56

Tabla 12. Energías de interacción (E_{ads}) de las diferentes multiplicidades de espín (M), para las aproximaciones de N_2O sobre la partícula de Rh_6^+ (geometría prismática) ..	57
Tabla 13. Distancias de enlaces representativos para 3 casos distintos en las multiplicidades estudiadas para la geometría prismática de Rh_6^+ . (d) representa la distancia promedio de enlace entre los distintos átomos, Δd es el cambio de la distancia Rh-Rh, respecto al cúmulo antes y después de la reacción	59
Tabla 14. Análisis de la distribución de carga para tres casos, para el sistema Rh_6^+ con geometría octaédrica y prismática, $M = 10$ y $M = 4$ respectivamente	60
Tabla 15. Caracterización de isómeros Rh_6^- . Se indica la multiplicidad de espín (M), energía de enlace (E_b), energías relativas (ΔE_b), distancia promedio Rh-Rh (d) y frecuencias de vibración de máxima intensidad (ν).....	61
Tabla 16. Energías de interacción (E_{ads}) de las diferentes multiplicidades de espín (M), para la interacción de N_2O con la partícula de Rh_6^- (geometría octaédrica). Aproximaciones hacia átomos y enlaces Rh-Rh	63
Tabla 17. Aproximaciones de N_2O sobre las caras del cúmulo Rh_6^- (octaedro). Se presentan energías de interacción (E_{ads}) para las diferentes multiplicidades de espín (M) .	65
Tabla 18. Distancias de enlaces representativos para diferentes configuraciones finales en distintas multiplicidades para la geometría octaédrica Rh_6^- . (d) representa la distancia promedio de enlace entre los distintos átomos, Δd es el cambio de la distancia Rh-Rh, respecto al cúmulo antes y después de la reacción	66
Tabla 19. Energías de interacción (E_{ads}) de las diferentes multiplicidades de espín (M), para las aproximaciones de N_2O sobre la partícula de Rh_6^- (prisma triangular). Aproximaciones hacia átomos y enlaces Rh-Rh	68
Tabla 20. Aproximaciones de N_2O sobre las caras del cúmulo Rh_6^- (prisma triangular). Se presentan energías de interacción (E_{ads}) para las diferentes multiplicidades de espín (M)	69
Tabla 21. Distancias de enlaces representativos para diferentes configuraciones finales en distintas multiplicidades para la geometría octaédrica Rh_6^- . (d) representa la distancia promedio de enlace entre los distintos átomos, Δd es el cambio de la distancia Rh-Rh, respecto al cúmulo antes y después de la reacción	71
Tabla 22. Análisis de la distribución de carga para tres casos, para el sistema Rh_6^- con geometría octaédrica y prismática, $M = 12$ y $M = 8$ respectivamente	72

Resumen

La interacción de cúmulos de Rh_6 y sus respectivos iones Rh_6^+ y Rh_6^- con el óxido nitroso N_2O , se estudió por medio de la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Los cálculos se realizaron empleando la aproximación regular de orden cero (ZORA), que permite incluir efectos relativistas necesarios para los metales de transición, además de describir de una mejor manera los estados excitados, ya que esta aproximación incorpora el espín.

Se probaron varias geometrías encontrando que la octaédrica y la geometría de prisma triangular son las de menor energía. Se identificó el estado fundamental de Rh_6 y de cada uno de los iones. Para Rh_6 neutro el estado basal es un octaedro de multiplicidad 7 que está degenerado con la multiplicidad 1 y cuasi-degenerado con el prisma de multiplicidad 7.

Para el ion Rh_6^+ , la multiplicidad de espín del estado más bajo corresponde a un octeto de geometría octaédrica, estando degenerada con esta misma geometría pero de multiplicidad 10 y con la geometría prismática de multiplicidad 6. En el caso del cúmulo Rh_6^- , el estado de menor energía también tiene una estructura octaédrica con una multiplicidad de 12, teniendo solo un estado degenerado con la misma geometría pero con multiplicidad 10.

Algunas de las interacciones de N_2O sobre los cúmulos Rh_6 , Rh_6^+ y Rh_6^- que se proponen en este trabajo, tanto en su estado fundamental y algunos de sus estados excitados, resultaron ser capaces de disociar al N_2O . Aunque sólo en algunas de las aproximaciones propuestas, pero prácticamente en todas las multiplicidades de espín estudiadas. Para otros casos solo se obtuvo la adsorción de N_2O .

En cada cálculo, varios parámetros se obtuvieron y se incluyen en el texto: frecuencias de vibración, distancias de enlace, energías de enlace y geometrías optimizadas. También se realizó un análisis de población de *Hirshfeld* para determinar cómo está distribuida la carga antes y después de la interacción.

Un importante resultado de este trabajo es que los cúmulos estudiados tienen en su estado fundamental dos isómeros estructurales, lo cual implica que el número de sitios activos se incrementa para reducir la molécula de N_2O .

La reactividad química del cúmulo Rh_6 aumenta cuando el sistema gana un electrón (Rh_6^-), al contrario de cuando este pierde un electrón (Rh_6^+), lo que confirma que para romper el enlace $N-O$, es necesario transferir suficiente carga a la molécula N_2O .

Debido al método empleado en el presente estudio, los productos obtenidos después de la disociación quedan adsorbidos sobre el cúmulo, resultado que debe ser superado para reproducir la acción catalítica.

Summary

Interaction of Rh₆ clusters and their respective Rh₆⁺ and Rh₆⁻ ions with N₂O nitrous oxide has been studied using the DFT (Density Functional Theory). Calculations were made by ZORA (Zero Order Regular Approximation), which allows the inclusion of relativistic effects necessary for transition metals, as well as a better description of excited states due to its incorporation of spin.

Several different geometries were tested and octahedron and Triangular prism were found to have lesser energy. Basal states of Rh₆ and of each ion were identified. For neutral Rh₆ the basal state is a multiplicity 7 octahedron which is degenerated with multiplicity 1 and quasi-degenerated with multiplicity 7 prism.

For Rh₆⁺ ion the lower state spin multiplicity corresponds to an octet with octahedral geometry degenerated with the same geometry of multiplicity 10 and with prismatic geometry of multiplicity 6. In the Rh₆⁻ cluster the lesser energy state has multiplicity 12, and octahedral structure, degenerated with another state of the same geometry but with multiplicity 10.

Some of N₂O interactions on Rh₆, Rh₆⁺ and Rh₆⁻ clusters brought forward in this work, both in their basal state and in some excited states, became active to dissociate N₂O. In several other cases the N₂O was only adsorbed.

For every calculation, several parameters included in the text were determined: Vibration frequency, Bond distances, Bond energies and Optimized geometries. A *Hirshfeld* population analysis was carried out in order to determine how the charge is distributed before and after interaction.

We consider an important result of this work the fact that studied clusters have two structural isomers in their basal state which bring an increasing number of active sites to reduce N₂O molecule.

Rh₆ cluster chemical reactivity increases as the system gains one electron (Rh₆⁻) unlike when it loses one (Rh₆⁺), proving that breaking N–O bond requires transferring enough charge to N₂O molecule.

Due to the method used in this work, products obtained after dissociation remain adsorbed on the cluster, which must be overcome in order to reproduce catalytic action.

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad uno de los problemas más importantes a nivel mundial, surge de las emisiones de los llamados gases de efecto invernadero (CH_4 , CO_2 , N_2O , etc.), que son una de las principales causas del cambio climático.

La presente investigación está centrada en la disminución de las emisiones de N_2O . Con el fin de disociar esta molécula se la hace interactuar sobre cúmulos de Rh_6 y sus respectivos iones (Rh_6^+ y Rh_6^-).

Desde el año 1800 la concentración de N_2O relativa a la concentración del aire, ha ido incrementándose en aproximadamente 20%, desde cerca de 270 ppb (partes por billón) a más de 322 ppb. El crecimiento anual está entre 0.2 a 0.3 % [1]. Este compuesto se consideró inocuo durante mucho tiempo, pero actualmente se ha demostrado que contribuye de manera considerable al calentamiento global, incluso siendo más activo que el CO_2 . Dos aspectos a considerar de N_2O , es su capacidad de absorber 300 veces más radiación infrarroja que CO_2 y su promedio de vida en la atmósfera, que es mayor a 100 años [2].

En la actualidad el óxido nitroso es la principal amenaza antropogénica para la capa de ozono de la estratosfera, esto se debe a que sólo recientemente se están incorporados en acuerdos mundiales regulaciones para la disminución de emisiones de este gas. Los protocolos de Kioto (para bajar CO_2) y de Montreal (para el O_3) no consideraron inicialmente los efectos de este contaminante [2, 3]. El más reciente acuerdo firmado por países industrializados no ha sido firmado aún por Estados Unidos, responsable del 25% de las emisiones de gases de efecto invernadero.

Wuebbles [1] destaca que el interés de los estudios de contaminantes atmosféricos, se ha centrado principalmente en los combustibles fósiles, las emisiones de CH_4 y CO_2 . Por lo

tanto, es necesario incrementar los estudios sobre la reducción de N_2O , por su rápido crecimiento anual en la atmósfera como se indicó.

Este tema es de interés por su contribución a la disminución y eliminación de contaminantes formados por óxidos de nitrógeno emitidos por motores de combustión que utilizan combustibles fósiles (8-14 %) [4].

Los óxidos de nitrógeno, especialmente en el encendido de los motores de combustión se reducen parcialmente a una mezcla de N_2 y N_2O , incluso en los convertidores catalíticos utilizados en los tubos de escape de los automóviles que emplean catalizadores de tres vías, la emisión de N_2O se reduce sólo el 65% [4].

Es necesario determinar las condiciones para una mejor reducción de los NO_x , porque el óxido nitroso es considerado el contaminante del siglo XXI por su doble acción: i) en la atmósfera está involucrado en la producción de O_3 , acelerando la oxidación, que daña la vida vegetal y animal, y ii) en la estratosfera es el mayor destructor de O_3 , acelerando el peligroso adelgazamiento de la capa de ozono, protector de la radiación UV [3].

Para producir catalizadores apropiados, es necesario optimizarlos para incrementar su capacidad de reducción a N_2 , para lo cual hay que estudiar cómo ocurre esta reacción catalizada por rodio, el metal más activo para esta reacción.

Olvera-Neria *et al.* [5] indican que la excelente actividad de Rh para la disociación de N_2O tiene dos principales causas: la primera se debe a las propiedades del Rh, que actúa como agente reductor por su menor energía de ionización (7.46 eV) comparada con Pd y Pt (8.34 y 8.96 eV). La otra causa de la actividad de Rh, es el rol clave de los estados excitados en la descomposición de los NO_x [6].

Los estudios teóricos sobre este tema pueden ayudar a mejorar la reducción de N_2O , que no está aclarada completamente. Partículas de Rh han demostrado que por sí mismos son capaces de reducir el óxido nitroso, aunque no completamente.

1.1. Estructura de la tesis

Esta tesis está organizada del modo siguiente, en este capítulo se presenta el tema de estudio, con una breve introducción sobre la importancia de estudiar N_2O y se sugiere la propuesta para disociar esta molécula. Se formula la hipótesis de trabajo y se plantean los objetivos. Se justifica por qué estudiar dicho compuesto empleando el Rh como catalizador. En el capítulo 2, se presenta gran parte de los estudios que se han realizado para la reducción de N_2O , así como también trabajos sobre la optimización de cúmulos de Rh_6 y sus respectivos iones Rh_6^+ y Rh_6^- .

La metodología se presenta en el capítulo 3, allí se discute el método computacional a utilizar, pero sólo a grandes rasgos, ya que los detalles están en la sección de apéndices. También se describe la metodología de trabajo que se siguió durante el desarrollo de esta tesis. En esta sección se incluyen algunas ecuaciones que se emplearon para obtener resultados numéricos.

En el capítulo 4, se presentan los resultados obtenidos para las interacciones de N_2O con los tres cúmulos estudiados. Se hace una discusión de estos resultados comparando los resultados con los de otros autores cuando sea posible. En la literatura no hay muchos trabajos sobre el tema desarrollado en esta Tesis. Posteriormente en el capítulo 5 se detallan las conclusiones generales y se hace una propuesta sobre las perspectivas del trabajo. Por último se indican la bibliografía y los anexos respectivamente.

1.2. Justificación

Como se mencionó anteriormente, el N_2O es un contaminante que provoca graves daños a los seres vivos porque deteriora la capa de ozono y además contribuye al calentamiento global.

Es bien sabido que este gas está aumentando por la acción humana. Hasta el momento existe muy poca regulación sobre las emisiones del N_2O , porque aunque ya hay la imposición de catalizadores a vehículos y a industrias que lo emiten, como las que producen el nylon, aún no se han tomado medidas para disminuir su producción en la agricultura ni en la creciente deforestación, que son las fuentes más importantes.

Los catalizadores aún no reducen completamente a los NO_x , por esta razón es importante estudiar como incrementar la completa reducción del óxido nitroso. En la actualidad el agente reductor de los NO_x más conocido, es el rodio (Rh), utilizado generalmente en catalizadores de tres vías, pero cuando el motor está frío o en los cambios de velocidad, reduce solo parcialmente al óxido nítrico (NO) a una mezcla de N_2 y N_2O , produciendo un contaminante en menor proporción, pero que en realidad causa serios daños.

La razón de estudiar el cúmulo Rh_6 en la disociación de N_2O , se debe a que las propiedades de las partículas con pocos átomos son distintas a las observadas en cúmulos con un mayor número de átomos. Tomando en cuenta de que al disminuir el número de átomos, el área superficial aumenta, habrá más sitios activos, y estos sitios pueden reaccionar de manera diferente a como ocurre en la superficie de un cristal, por lo tanto, los cúmulos con pocos átomos son más reactivos, aunque dentro de ciertos límites, porque la reactividad va subiendo desde la de un átomo de Rh hasta por ejemplo la de Rh_{13} o Rh_{16} , bajando de nuevo al aumentar el número de átomos de Rh de la partícula. Los límites están aún en estudio.

A la fecha no existen suficientes estudios experimentales que determinen como ocurre la disociación de N_2O sobre cúmulos de Rh, por lo que resulta muy útil, estudiar teóricamente esta reacción.

El beneficio principal de éste proyecto es clarificar la naturaleza de esta reacción a nivel microscópico, para que en un futuro sea posible aplicar estos conocimientos en la generación de nuevas tecnologías.

1.3. Hipótesis

- La descomposición de N_2O en sus elementos básicos O y N_2 , dependerá de la forma en que esta molécula se aproxime al cúmulo $Rh_6^{0, \pm}$ y de la multiplicidad de espín que éste tenga.
- Es posible que el efecto de la carga en el cúmulo Rh_6 , mejore la reactividad química de éste, para obtener la disociación de N_2O de forma más eficiente.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Emplear métodos teóricos para el estudio de la reacción de disociación del óxido nitroso (N_2O), utilizando como agente reductor, el cúmulo de Rh_6 . En particular se pretende estudiar el efecto de la carga de estas partículas, para determinar cuál es la más reactiva.

1.4.2. Objetivos específicos

- Empleando el método de la Teoría de Funcionales de la Densidad con la Aproximación Regular de Orden Cero (DFT y ZORA por sus siglas en inglés, respectivamente), determinar la geometría del estado fundamental del cúmulo Rh_6 y su respectiva multiplicidad de espín.
- Para la, o las geometrías que correspondan al estado fundamental de Rh_6 , determinar la multiplicidad de espín de los estados de menor energía de sus respectivos iones Rh_6^+ y Rh_6^- .
- Establecer cuáles son los sitios más activos de las partículas estudiadas, para llevar a cabo la disociación de N_2O y encontrar la aproximación apropiada para que ocurra la reacción. Se considerarán acercamientos a diferentes partes del cúmulo (átomos, enlaces, caras).
- Comparar la capacidad para disociar la molécula de N_2O de los tres cúmulos señalados (Rh_6 , Rh_6^+ y Rh_6^-), tanto en sus respectivos estados fundamentales, como en sus estados excitados más bajos.
- Se realizará un análisis de población de *Hirshfeld*, para explicar cuál es el efecto de la carga en la interacción de N_2O con los tres cúmulos estudiados (Rh_6 , Rh_6^+ y Rh_6^-).

Capítulo II

Antecedentes

Estudios teóricos y experimentales han mostrado que superficies metálicas de Rh y partículas de Rh soportado sobre zeolitas, son capaces de disociar a la molécula de N_2O . También los cúmulos de Rh_n^+ aislados tienen una acción catalítica en la reducción de óxido nitroso. En todos estos casos la molécula de N_2O o los fragmentos de la reducción suelen quedar adsorbidos sobre esas partículas [7-13].

Tsai *et al.* [7] llevaron a cabo estudios experimentales para la reducción de N_2O , empleando sitios activos formados por oxo-cationes de Cu_2 soportados sobre zeolitas. Observaron que a distancias cortas de Cu–Cu, alrededor de 4.2 Å, la disociación de N_2O ocurre, es espontánea y con una energía de activación pequeña (2.5 ± 0.5 kcal/mol). Ellos también realizaron cálculos usando DFT, empleando el funcional B3LYP, obteniendo resultados muy parecidos a los experimentales, muestran que para distancias suficientemente cortas de Cu–Cu (< 4.2 Å), N_2O queda enlazado en forma de puente y la reacción procede con una barrera baja en energía (2 kcal/mol). Pero para distancias Cu–Cu más largas (> 5.0 Å), N_2O se enlaza por sus átomos terminales y su energía de activación es significativamente alta (16 kcal/mol). En su trabajo, la existencia de una barrera de activación está relacionada con la naturaleza y geometría del sitio activo del oxo-cation. También debe enfatizarse que no considerar correcciones relativistas sobre los átomos de cobre, puede no tener un impacto importante en la descripción de la reactividad de la primera serie de los metales de transición (MT). Es bien sabido que los efectos relativistas son mayores en los elementos pesados de la segunda serie de metales de transición.

Utilizando también una metodología experimental, Yuzaki *et al.* [8] realizaron un estudio de la descomposición de N_2O sobre Rh/ Al_2O_3 y Rh/USY (zeolita Y ultra estable). En ambos sistemas la actividad catalítica fue observada entre 250-300 °C. Cuando ellos prepararon los catalizadores a partir de $Rh(NO_3)_3$ encontraron que había una menor actividad catalítica, que cuando los habían preparado a partir de $RhCl_3$. Así estos autores

concluyen que la actividad catalítica para la descomposición de N_2O no solo es sensible a la dispersión de las partículas de Rh sobre el catalizador, sino también a las variables de preparación, tales como los precursores del Rh y el soporte usado.

Li y Armor, también encontraron que Rh/Zeolita es uno de los catalizadores más activos para la reducción de N_2O a temperaturas cercanas de 300 °C [9]. Por lo tanto para el Rh soportado sobre zeolita, los resultados experimentales muestran que la descomposición de N_2O ocurre a bajas temperaturas, requiriendo pequeñas energías de activación. Un punto interesante es hacer frente a este tipo de procesos catalíticos sobre cúmulos de Rh sin soporte.

Ryder *et al.* [10] estudiaron la disociación de óxido nitroso sobre Fe, Co y oxo-cationes soportados sobre zeolitas. Empleando el funcional B3LYP y sin incluir explícitamente correcciones relativistas, ellos obtuvieron que la reacción de descomposición de N_2O debe ser activada con más de 34 kcal/mol, para que pueda llevarse a cabo.

Se han realizado también estudios teóricos sobre la disociación de N_2O sobre superficies metálicas, por ejemplo, Paul *et al.* [11] utilizando el paquete VASP, emplean cálculos periódicos para estudiar la adsorción de N_2O sobre superficies Rh(111), obtienen diferentes tipos de adsorción en las cuales se alargan los enlaces N–N y N–O, siendo la más estable la posición on-top por el átomo de N terminal, ellos no reportan la reducción de N_2O .

Otro interesante estudio sobre la interacción de N_2O con la superficie de Rh (110) fue hecho por Kokalj y Matsushima [12], desarrollaron sus cálculos con DFT usando la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA, por sus siglas en inglés), con el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Ellos encontraron dos modos de adsorción para N_2O : el primero es on-top por el átomo terminal de N. En el otro la molécula de N_2O queda enlazada por sus átomos terminales en forma de arco sobre la superficie. En el primer modo, la geometría que presenta el N_2O es similar a la de la molécula que se encuentra aislada. La segunda aproximación es disociativa a baja cobertura (1/4 monocapa), quedando los productos adsorbidos sobre la superficie. La disociación de N_2O ocurre casi

sin barrera energética con una muy pequeña, alrededor de 0.15 eV (3.6 kcal/mol) a baja cobertura. Los autores también sugieren que puede haber adsorciones no disociativas en la interacción N₂O–superficie, para aproximaciones donde N₂O es paralelo a la superficie Rh(110).

Los catalizadores más activos se componen de nanopartículas, tal como propuso Haruta [14]. Los cúmulos de metal no presentan electrones deslocalizados, por lo que sus propiedades son completamente diferentes a la de los metales de la masa. Existen muy pocos estudios sobre reacciones de N₂O con nanopartículas, por ejemplo, Hamilton *et al.* [13], utilizando espectroscopia infrarroja de disociación de fotones múltiples estudiaron la estructura y la reactividad de la superficie de cúmulos de rodio catiónicos aislados con óxido nitroso adsorbido, Rh_nN₂O⁺ ($n = 4 - 8$). Realizaron una comparación de espectros experimentales con algunos obtenidos con DFT donde el N₂O está enlazado por el N terminal a un átomo de Rh_n⁺, ellos determinaron que la reacción conduce a la reducción de N₂O, pero debe ser inducida por espectroscopia infrarroja, obteniendo el cúmulo oxidado.

Endou *et al.* [15] con un enfoque teórico, utilizando el paquete computacional ADF (Amsterdam Density Functional), dentro del esquema de la DFT, empleando la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), con el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación Perdew (BP), estudian la interacción del óxido nítrico con cinco cúmulos metálicos diferentes, incluyendo Rh, sólo encuentran adsorciones de NO. La adsorción más estable ocurre sobre Ir₅. De los metales que estudian encuentran que el Ir es el más activo, sin embargo en el catalizador de tres vías el metal utilizado para la reducción de los NO_x es Rh.

Centi *et al.* [16] señalan diferentes aspectos a considerar en estudios relacionados con la descomposición de N₂O, como son: el control del ambiente alrededor de los sitios activos, la estructura de las especies activas (tamaño, forma, defectos, etc.) y la interfase entre diferentes partículas y el soporte.

Harding *et al.* [17] estudiaron teóricamente la geometría y reactividad de Rh_6 y Rh_6^+ , para la adsorción de NO. Sus cálculos sugieren dos estructuras de menor energía de enlace, como posibles isómeros estructurales: un octaedro y un prisma. Ellos concluyen que el estado fundamental del Rh_6 neutro, es el octaedro con multiplicidad de espín 7. Las energías de enlace (Eb) de otros estados con multiplicidades 5, 9 y 11, se diferencian por lo menos en 5.08 kcal/mol en comparación con la energía del estado fundamental. Con el prisma triangular con multiplicidades, 7 y 9, la diferencia que determinan es de alrededor de 6.2 kcal/mol. En otras palabras, considerando ambas geometrías hay 5 estados excitados degenerados de Rh_6 . Para Rh_6^+ el estado fundamental es también un octaedro completamente degenerado en multiplicidades 8 y 10. Otros estados con la misma geometría pero con multiplicidad de espín distinta, difieren al menos en 6 kcal/mol. La diferencia de energía del estado fundamental con respecto al estado de menor energía para el prisma triangular es de 6.5 kcal/mol, además existen varios estados degenerados. Usando ambas estructuras, encontraron cinco vías para la reacción de Rh_6^+ con N_2O , tres de las cuales proceden de manera espontánea. Estos autores [17] utilizaron el paquete Gaussian03 con el funcional de intercambio y correlación PBE, sin incluir los efectos relativistas necesarios.

En fase gas coexisten dos principales isómeros de Rh_6^+ , esto fue demostrado en un estudio de espectroscopia de masas, usando la Transformada de Fourier de Resonancia ionociclotrón (FT-IRC, por sus siglas en inglés) realizado por M. S. Ford *et al.* [18]. Ellos demuestran que la disociación de NO ocurre a bajas presiones en presencia de cúmulos Rh_6^+ . En una primera etapa N_2 es liberado y el O queda adsorbido sobre el cúmulo, la reacción se repite varias veces formando los intermediarios $(\text{Rh}_6\text{O}_2)^+$ y $(\text{Rh}_6\text{O}_4)^+$. Después una molécula de NO se adsorbe y se forma $[\text{Rh}_6\text{O}_4(\text{NO})]^+$. La adsorción sigue hasta formar el complejo $[\text{Rh}_6\text{O}_4(\text{NO})_7]^+$, siendo este último una especie saturada. La reacción inicial Rh_6^+NO claramente muestra diferentes cinéticas, lo que fue interpretado por los autores como evidencia de que hay dos isómeros involucrados.

En un estudio posterior Anderson y Ford [19] estudian la reacción de disociación de NO con Rh_n^{\pm} ($6 < n < 30$). Para ambos iones la velocidad de reacción con NO se incrementa de

manera suave al aumentar el tamaño del cúmulo. Para cúmulos con $n < 13$, dos moléculas de NO se adsorben sobre el cúmulo y se reducen a N_2 . Para cúmulos con $n = 13$ y $n > 16$ no encuentran evidencias de la producción de N_2 . En ninguno de los cúmulos estudiados se producen compuestos secundarios como N_2O o NO_2 . Estos autores expanden el tamaño del cúmulo hasta 30 átomos, confirmando la coexistencia de múltiples isómeros en los estados más bajos de energía.

Mora *et al.* [21] empleando un método ab-initio *Hartree-Fock*, con un conjunto de base LANL2DZ, estudian los cúmulos de $Rh_n^{0\pm}$ ($n = 5 - 10$). Estos autores encuentran que para Rh_6 , la geometría del estado fundamental corresponde a una bipirámide triangular coronada de multiplicidad de espín 13 y hay una diferencia de energía de 16.3 kcal/mol con el isómero de $M = 5$. Para estados de mayor energía encuentran el prisma triangular y la pirámide de base cuadrada coronada con multiplicidades 9 y 13 respectivamente. La geometría de este estudio es distinta a la del resto de los autores. Es necesario recalcar que el método de *Hartree-Fock* no considera la energía de correlación electrónica entre electrones de espines opuestos [22].

Usando también un esquema GGA y un método ab inicio de pseudo-potenciales suaves, Bae *et al.* [23] encuentran que la geometría del estado fundamental del Rh_6 es un prisma triangular, con multiplicidad de espín 7. Este estado está degenerado con el octaedro con la misma multiplicidad ($\Delta E_b = 0.23$ kcal/mol). En contraste con Bae *et al.*, Sharan Shetty *et al.* [24] obtienen también resultados sobre el cúmulo de Rh_6 sin soporte, utilizando el paquete VASP con la aproximación de gradiente generalizado y el funcional PW91, ellos obtuvieron que el estado fundamental de Rh_6 corresponde a una geometría octaédrica de $M = 7$ y está degenerado con el prisma triangular de $M = 9$ ($\Delta E_b = 0.46$ kcal/mol). Por otro lado, utilizando el mismo nivel de teoría GGA y empleando un conjunto de base LANL2DZ, Reddy *et al.* [25] obtuvieron la geometría octaédrica de multiplicidad 1 para el estado fundamental, degenerado con el octaedro de multiplicidad 7 ($\Delta E_b = 1.38$ kcal/mol). Como se ha visto, hasta el momento no hay resultados experimentales de la reacción de N_2O sobre cúmulos de Rh_6 , así como los hay para partículas soportadas [7] y para nanopartículas de Rh ionizadas [13].

Capítulo III

Metodología

Para este estudio los cálculos se realizaron empleando la teoría de funcionales de la densidad, DFT (véase apéndice A para más detalles de esta teoría) [26,27]. Aplicando esta teoría es posible calcular la energía total de nuestro sistema a bajo costo computacional, en comparación con métodos ab-initio, Interacción de Configuraciones (CI), teoría de perturbaciones Moller-Plesset de segundo orden (MP2), Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF), Coupled Clusters (CC), etc. Es importante notar que la energía obtenida ya incluye la contribución de la energía de correlación, que como se sabe es relevante en reacciones químicas. Con este método también es posible determinar otros parámetros moleculares, como son: energías de enlace, modos normales de vibración, distancias interatómicas y densidad electrónica para obtener un análisis de población.

Dado que los efectos relativistas se manifiestan en átomos pesados, como son los metales de transición, en donde los electrones internos están obligados a moverse con una velocidad cercana a la velocidad de la luz, por la atracción que sienten de la carga nuclear efectiva, estos efectos deben ser incluidos. En todos los cálculos realizados, se incluyeron las correcciones necesarias utilizando el formalismo de ZORA (véase apéndice B) [28-30], que considera aproximaciones relativistas tal como está implementado en el paquete computacional Amsterdam Density Functional 2013.01 (ADF, por sus siglas en inglés) [31-33]. Dentro de este ambiente, se utilizó para la estimación de la energía y densidad de carga auto-consistente, la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) con el funcional de intercambio y correlación propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [34]. El funcional PBE está libre de parámetros empíricos y en estudios previos se ha mostrado que es apropiado para describir metales de transición y su interacción con N_2O [35].

Entre los conjuntos de bases disponibles en ADF, los orbitales tipos Slater (STO) son los más adecuados, ya que describen mejor las características de los orbitales [36]. En este

estudio se utilizó un conjunto de base triple zeta con dos funciones de polarización (TZ2P). Para los átomos de Rh, O y N, el conjunto de base TZ2P incluye todos los electrones, pero por economía computacional, para los átomos de Rh se utilizó la aproximación de núcleo congelado (véase apéndice C) [31]; la configuración electrónica de valencia de Rh es $[\text{Kr}]5s^1 4d^8$, pero se utilizó un mayor espacio de valencia, definido por 17 electrones ($4s^2 4p^6 5s^1 4d^8$), que fue considerado de manera explícita en el procedimiento de campo auto consistente (SCF, por sus siglas en inglés). Es importante mencionar que en el paquete ADF, la aproximación de núcleo congelado, “frozen core”, se utiliza rutinariamente y se puede aplicar en el método ZORA [30].

Primeramente, el estado fundamental de Rh_6 se determinó partiendo de varias geometrías, estas se eligieron de las propuestas por los autores mencionados previamente. Una vez caracterizado el estado fundamental de Rh_6 , tanto geométrica, como electrónicamente (multiplicidad de espín) se procedió a aproximar, con diferentes orientaciones, la molécula de N_2O hacia el cúmulo Rh_6 . La interacción de N_2O también se realizó para los primeros estados excitados de Rh_6 , esto es, para las otras multiplicidades de espín del cúmulo, con los diferentes acercamientos de N_2O .

Posteriormente, utilizando la misma estructura del estado fundamental de Rh_6 , pero permitiendo que se esta se relaje, se caracterizaron también los estados de mínima energía para los iones Rh_6^+ y Rh_6^- , con las multiplicidades de espín correspondientes. Siguiendo el mismo procedimiento que se utilizó para el cúmulo neutro, pero ahora para los iones, se realizan varios acercamientos de la molécula de N_2O en las diferentes multiplicidades de espín, para así determinar cuáles son las aproximaciones que conducen a la disociación del óxido nitroso.

Todas las estructuras finales se optimizaron completamente. Se determinaron también las frecuencias de vibración para confirmar que los estados estacionarios localizados son mínimos reales sobre la superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés).

Otros parámetros que se obtuvieron con el fin de identificar como procede la reacción, son las energías de interacción y las distancias interatómicas, estos parámetros se analizaron y se discutieron.

Para estudiar la distribución electrónica se utilizó el análisis de población de *Hirshfeld* [37] porque representa mejor las tendencias experimentales [38]. Este tipo de análisis distribuye de una manera natural las cargas por átomo, debido a que este método se basa en una representación de la densidad electrónica como función del espacio y no depende de la base empleada, para más detalles véase apéndice D.

En términos energéticos, la energía de adsorción permite identificar la magnitud de las interacciones de N_2O con los cúmulos $Rh_6^{0 \pm}$ y como consecuencia, la naturaleza del proceso en términos de una adsorción disociativa o no disociativa.

Tomando en cuenta la precisión numérica del método, se consideraron como estados degenerados, los estados que presentan una diferencia de energía menor o igual que 3.0 kcal/mol [39].

La energía de enlace (E_b) de los cúmulos de Rh_6 , se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_b = E(Rh_6) - 6 E(Rh) \quad \text{Ec. 1}$$

Donde $E(Rh_6)$, es la energía de enlace total del cúmulo Rh_6 en su estado basal, obtenida después de las optimizaciones de geometría para cada multiplicidad de espín y $E(Rh)$, es la energía total de un solo átomo de Rh en su estado fundamental ($M = 4$).

Para las interacciones de N_2O con el cúmulo Rh_6 , las energías de adsorción se calculan de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{ads} = E(Rh_6N_2O) - [E(Rh_6) + E(N_2O)] \quad \text{Ec. 2}$$

Donde $E(\text{Rh}_6\text{—N}_2\text{O})$ es la energía del producto final, $E(\text{Rh}_6)$ es la energía del cúmulo Rh_6 para cada multiplicidad de espín y $E(\text{N}_2\text{O})$ es la energía de la molécula N_2O ($^1\Sigma^+$) en su estado fundamental. Estos cálculos los realiza el programa ADF que trabaja con energías de enlace y no energías totales. Si se desea otra partición de fragmentos, se deben indicar los fragmentos deseados.

Para el caso de los iones Rh_6^+ y Rh_6^- , se emplearon expresiones análogas a las mostradas en la ec. 1 y 2, solo se intercambian los términos que corresponden al cúmulo neutro, quedando las expresiones de la siguiente forma:

$$E_b = E(\text{Rh}_6^-) - 5E(\text{Rh}) - E(\text{Rh}^-) \quad \text{Ec. 3}$$

$$E_b = E(\text{Rh}_6^+) - 5E(\text{Rh}) - E(\text{Rh}^+) \quad \text{Ec. 4}$$

$$E_{\text{ads}} = E(\text{Rh}_6^\pm \text{N}_2\text{O}) - [E(\text{Rh}_6^\pm) + E(\text{N}_2\text{O})] \quad \text{Ec. 5}$$

Donde $E(\text{Rh}_6^-)$ y $E(\text{Rh}_6^+)$ son las energías de enlace total de los iones Rh_6^+ y Rh_6^- respectivamente, $E(\text{Rh})$ es energía de un átomo de Rh en su estado fundamental ($M = 4$), $E(\text{Rh}^-)$ y $E(\text{Rh}^+)$ son las energías de los iones Rh^+ y Rh^- respectivamente. La multiplicidad del estado fundamental para ambos iones (Rh^+ y Rh^-) corresponde a un triplete.

Para las interacciones de N_2O con los cúmulos Rh_6^+ y Rh_6^- , las energías de adsorción se calcularon con la ec. 5. Donde $E(\text{Rh}_6^\pm \text{N}_2\text{O})$ es la energía del producto final (que puede ser la de adsorción o la de disociación de N_2O), $E(\text{Rh}_6^\pm)$ es la energía del cúmulo Rh_6^+ o Rh_6^- para cada multiplicidad de espín y $E(\text{N}_2\text{O})$ es la energía de la molécula N_2O en su estado fundamental.

Capítulo IV

Resultados y Discusión

4.1 Validación del método: Átomo de Rh y dímero de Rh

La validación del método para el estudio de Rh_6 , Rh_6^+ y Rh_6^- se realizó con cálculos de para átomo de Rh, Rh^+ y el dímero de Rh_2 , ya que existen datos experimentales para estos sistemas. Utilizando la metodología propuesta (DFT/ZORA/GGA/PBE), se determinó que el estado fundamental del átomo de Rh tiene una multiplicidad 4, con una configuración electrónica $4d^8 5s^1$. Su primer estado excitado es un doblete de configuración electrónica $4d^9$. La diferencia de energía entre estos dos estados es de 0.48 kcal/mol. Experimentalmente la energía entre estos dos estados es de 4.37 kcal/mol [40]. El método utilizado en este estudio predice correctamente la multiplicidad del estado fundamental y de su primer estado excitado, mientras que la energía obtenida es mayor con respecto al valor experimental.

Callender *et al.* [41] obtienen un valor del potencial de ionización de 7.46 eV para el átomo de Rh, en este estudio el valor obtenido fue de 7.86 eV, este resultado se calculó como la diferencia de energía entre el catión y átomo neutro. Los resultados muestran que el método es apropiado para el cálculo de las propiedades de energía de los cúmulos de Rh.

Gringerich y Cocke [42], en un estudio experimental determinan que la distancia de enlace Rh–Rh del dímero de rodio es 2.28 Å. Las frecuencias de vibración experimentales para este cúmulo están entre 267.0 y $283.9 \pm 1.8 \text{ cm}^{-1}$ [43,44]. Tres valores experimentales para la energía de disociación fueron determinados para el cúmulo Rh_2 . Cocke y Gringerich [43], determinaron que la energía de enlace de Rh_2 es $67.30 \pm 5.07 \text{ kcal/mol}$, este valor fue medido en fase gas utilizando la técnica de efusión knudsen. Utilizando espectroscopia Raman Wang *et al.* [44] determinan que la energía de disociación del dímero de Rh es $32.30 \pm 2.0 \text{ kcal/mol}$. Por ultimo Langenberg *et al.* [45] utilizando resonancia de ionización-fotón dan un valor para la energía de disociación de $55.48 \pm 0.01 \text{ kcal/mol}$.

En este estudio se determinó que la multiplicidad de espín para Rh_2 es un quinteto, resultado que coincide con otros resultados teóricos realizados con métodos de la función de onda [46-49]. El valor de la energía de enlace obtenida es de -96.51 kcal/mol, que está por encima de los resultados experimentales mostrados antes. La distancia obtenida fue de 2.22 Å, resultado que está de acuerdo con el valor experimental. El valor de la frecuencia de vibración Rh–Rh es de 324 cm^{-1} , esta cantidad es mayor a la que se determina experimentalmente. Para la multiplicidad 7 de Rh_2 se obtuvo una frecuencia de vibración de 275.08 cm^{-1} , este valor es muy razonable con el resultado experimental.

La multiplicidad de espín del átomo Rh^+ del estado fundamental es un triplete, este resultado coincide con el resultado experimental [40].

Considerando todos estos resultados, la metodología utilizada en este estudio para la optimización de geometría de los cúmulos Rh_6 y sus respectivos iones Rh_6^+ y Rh_6^- resulta ser efectiva, aunque la energía obtenida podría tener valores mayores a lo que experimentalmente se obtiene. La energía de interacción $Rh_6^{0,\pm}$ con N_2O se calcula a partir de diferencias de energía como se muestra en la ecuación 5, esto favorece los resultados debido a que hay una anulación de error, denominado *error sistemático*.

4.2 Optimización de cúmulos Rh_6

En la literatura se describen diferentes geometrías para el cúmulo Rh_6 : octaédrica, pirámide pentagonal, pirámide pentagonal incompleta [50], prisma triangular y pirámide coronada [51], entre otras. En trabajos previos se ha obtenido que el octaedro es la geometría más probable para el estado de mínima energía [50-52]. Como ya se indicó otros autores [23] encuentran que el prisma tiene una menor energía que el octaedro ($\Delta E_b = 1.38$ kcal/mol). En lo que respecta a las distancias de enlace promedio Rh–Rh, los autores obtienen un valor de 2.43 Å para el prisma [23].

Futschek *et al.* [50], trabajando con VASP presentan tres geometrías: pirámide pentagonal, octaedro y bipirámide pentagonal incompleta sin considerar el prisma. Ellos identifican que

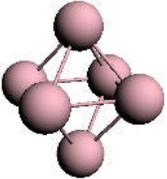
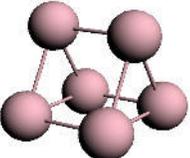
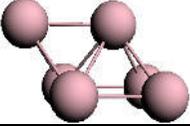
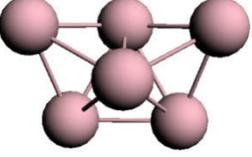
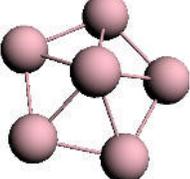
los estados de mínima energía corresponden al octaedro en estados singulete y septeto, que difieren en una energía de enlace de 1.94 kcal/mol.

En el presente estudio se estudiaron distintas geometrías para el cúmulo Rh_6 , algunas de las cuales no se incluyen porque resultaron tener frecuencias de vibración negativas, lo que indica que no son estructuras reales, por ejemplo partículas de Rh_6 con geometrías planas. Se eligieron cinco isómeros de Rh_6 , cada uno con varias multiplicidades de espín. La tabla 1 presenta los resultados de los isómeros e identifica los estados de mínima energía. Las estructuras presentadas son: octaedro, prisma triangular, pirámide cuadrangular coronada, pirámide pentagonal incompleta y pirámide pentagonal. Para cada isómero se indican además: multiplicidad de espín (M), energías de enlace (E_b), energías de enlace relativas (ΔE_b) referidas al estado fundamental, distancia de enlace promedio Rh–Rh (d) y frecuencia de vibración más significativa (ν).

Como se observa en la tabla 1, el estado fundamental corresponde a la estructura octaédrica con $M = 7$ ($\Delta E_b = 0$), estando degenerado con el singulete de capa cerrada. La energía del prisma con $M=7$ se encuentra muy cercana al estado fundamental (3.07 kcal/mol), por lo tanto esta aproximadamente dentro de las 3 kcal/mol, por lo cual este estado debe ser considerado como cuasi-degenerado.

Para el octaedro de $M = 7$, se obtiene una distancia promedio Rh–Rh de 2.54 Å y una frecuencia de vibración de 220 cm^{-1} . Para el estado singulete de la misma geometría estos valores son 2.50 Å y 224 cm^{-1} , mientras que para el prisma ($M = 7$) los respectivos valores son 2.42 Å y 260 cm^{-1} . Una distancia de equilibrio promedio Rh–Rh de 2.54 Å para el octaedro de $M = 7$, fue obtenida por Futschek *et al.* [50] y por Wang *et al.* [52], empleando el código VASP y un nivel de teoría GGA. La complicada naturaleza de los cúmulos de Rh_6 se pone en evidencia en los resultados de Chien *et al.* [53]. Usando la aproximación GGA y el funcional PW91, sin efectos relativistas, encuentran que la geometría octaédrica con $M = 7$ y $M = 9$ difieren solo en 2.63 kcal/mol; así que a este nivel de teoría estos estados son degenerados. Mientras que en este estudio con ZORA/PBE/TZ2P se obtiene una diferencia de 6.75 kcal/mol para esos estados.

Tabla 1. Caracterización de isómeros Rh₆. Se indica la multiplicidad de espín (M), energía de enlace (E_b), energías relativas (ΔE_b), distancia promedio Rh–Rh (d) y frecuencias de vibración de máxima intensidad (ν).

Geometría	M	E _b (kcal/mol)	ΔE _b (kcal/mol)	d (Å)	ν (cm ⁻¹)
Octaedro 	1	-503.52	2.71	2.50	224.4
	3	-496.83	9.40	2.51	241.1
	5	-497.69	8.51	2.52	236.3
	7	-506.23	0.00	2.54	220.1
	9	-499.48	6.75	2.53	237.5
	11	-498.56	7.67	2.46	236.6
Prisma 	1*	-	-	-	-
	3	-499.75	6.48	2.43	245.9
	5	-500.34	5.89	2.41	259.4
	7	-503.16	3.07	2.42	260.2
	9	-500.19	6.04	2.44	251.3
	11	-497.25	8.98	2.46	255.3
Pirámide cuadrangular coronada 	1*	-	-	-	-
	3	-489.50		2.49	160.7
	5	-492.84	13.39	2.49	245.3
	7	-491.66	14.57	2.51	28.3
	9*	-	-	-	-
	11	-492.99	13.24	2.53	74.9
Pirámide pentagonal incompleta 	1*	-	-	-	-
	3	-483.95	22.28	2.52	229.9
	5	-487.99	18.24	2.52	140.2
	7	-490.43	15.80	2.53	187.7
	9	-493.10	13.13	2.55	136.4
	11	-496.14	10.09	2.55	148.9
Pirámide pentagonal 	1**	-320.85	185.38	2.47	293.1
	3	-489.50	16.73	2.49	214.7
	5	-492.84	13.39	2.49	247.0
	7*	-	-	-	-
	9	-477.59	28.64	2.49	235.4
	11	-472.23	34.00	2.50	235.4

(*)Estados sin datos convergen con frecuencias negativas.

(**)Geometría deformada durante la optimización.

Es importante recalcar como se indicó antes, la importancia de incluir efectos relativistas en la DFT, ya que, permite describir mejor a los metales de transición y a sus estados excitados.

Al contrario de los resultados obtenidos en este trabajo, Jinlong *et al.* [54] determinan que el estado fundamental tiene multiplicidad de espín singulete, mientras que el septeto se encuentra a 9.2 kcal/mol por arriba de éste. La distancia Rh–Rh para el estado fundamental es también de 2.54 Å. Ellos hacen un estudio variacional discreto LS-DFT (Local spin Density Functional Theory). Estas mismas tendencias fueron obtenidas, en parte o completamente por los autores citados anteriormente [17-19, 23, 25, 50]. Aunque por supuesto no con los mismos valores de energías de enlace.

En un estudio experimental realizado por Weber y Gates [55], sintetizaron cúmulos de Rh₆ por descarbonización de [Rh₆(CO)₁₆] sobre la zeolita NaY calcinada, en presencia de He. Utilizando espectroscopia de estructura fina de adsorción de rayos X e infrarrojo, ellos caracterizaron el número de coordinación para Rh–Rh aproximadamente en 3.7, indicando que la estructura del metal es octaédrica. También indican que los enlaces del cúmulo Rh₆ sobre zeolita no se alargan, manteniendo una distancia entre 2.48–2.59 Å. Resultados que están de acuerdo con los obtenidos en este estudio.

El octaedro es claramente más simétrico que el prisma. De las caras del prisma tres resultan ser rectangulares en lugar de cuadradas, por ende las distancias de enlace entre los átomos de Rh son más largas en una dirección que en la otra. Así, en estas caras hay solo un sitio activo, presumiblemente el que tiene la distancia de enlace Rh–Rh más corta. Las caras triangulares son equiláteras.

Por lo tanto, de acuerdo a los estados identificados de menor energía del cúmulo Rh₆ mostrados en la tabla 1, la interacción de N₂O fue enfocada a la estructuras, octaédrica y a la prismática. De hecho como se mencionó arriba en un estudio experimental de FT-IRC, para la disociación de la molécula de NO sobre la superficie de Rh₆⁺ en fase gas, se encontró evidencia de dos diferentes isómeros estructurales para este cúmulo, observando que uno de estos isómeros mostraba una mayor reactividad [18]. Los resultados de este estudio y los de otros autores, revelan que la estructura más probable y de menor energía para el cúmulo de Rh₆ es un octaedro, como se ha expresado arriba. Esta geometría tiene 8

caras triangulares equiláteras, que es parecida a la de una superficie (111), en donde la adsorción de NO ha sido estudiada ampliamente.

El octaedro y el prisma triangular después de la optimización de geometría, tienen una simetría molecular definida, O_h y D_3 respectivamente. Estos resultados no incluyen el efecto *Jahn-Teller* (JT), que es responsable de que la simetría en los cúmulos de Rh_6 no sea la más alta posible, es decir O_h y D_3 para el octaedro y el prisma respectivamente; esto es debido a que sus estados base pueden estar degenerados en estas simetrías y debe romperse la degeneración de acuerdo al Teorema *Jahn-Teller*. Este teorema dice básicamente que cualquier molécula no lineal con un estado base degenerado espacialmente debe sufrir una distorsión geométrica que remueva la degeneración; ésta distorsión baja la energía del sistema.

Los cúmulos de Rh_6 son completamente simétricos y la densidad de espín está distribuida de manera uniforme en ambos cúmulos (prisma triangular y octaedro). Los valores de la densidad de espín para cada átomo de Rh presente en el cúmulo son: 0.00, 0.33, 0.67, 1.00, 1.33, 1.67 para cada una de las distintas multiplicidades estudiadas $M = 1, 3, 5, 7, 9$ y 11 respectivamente.

También es importante señalar que las cargas para cada uno de los átomos de Rh en la partícula Rh_6 , en ambos cúmulos octaedro y prisma, resultan tener un valor de 0.00 e, empleando el análisis de población de Hirshfeld, estos valores se deben a la simetría del cúmulo.

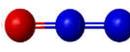
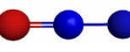
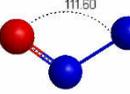
Para corroborar esta distribución de carga se empleó el análisis de población de Mulliken y las cargas de Voronoi en ambos cúmulos, las tendencias coincidieron completamente con los valores obtenidos en el análisis de población de *Hirshfeld*.

4.3 Descripción de la molécula N₂O

La tabla 2 muestra los parámetros calculados para la molécula de N₂O. Se observa que la longitud de enlace N–N es menor a la longitud de enlace N–O, la molécula es lineal con un ángulo de 180°. Hay que notar que la suma de las distancias N–N y N–O es 2.33 Å, este valor es cercano a la distancia Rh–Rh, que es 2.54 Å y 2.42 Å para la estructura octaédrica y prismática respectivamente. Esta característica puede beneficiar la disociación de N₂O sobre enlaces del cúmulo Rh₆.

Las cargas de Hirshfeld indican que el N₂O es débilmente polar. El átomo de oxígeno y el nitrógeno del extremo tienen una pequeña carga negativa, siendo compensada por la carga del nitrógeno central.

Tabla 2. Parámetros estructurales de N₂O. Multiplicidad de espín (M), energía de enlace (E_b), energías relativas (ΔE_b), distancia de enlace (d), cargas de Hirshfeld (q), frecuencias de vibración obtenidas en los cálculos y experimentalmente (ν*).

M	E _b (kcal/mol)	ΔE _b (kcal/mol)	d (N-N) (Å)	d (N-O) (Å)	q (e)	ν (cm ⁻¹)	ν* (cm ⁻¹)
1	-496.01 	0.00	1.14	1.19	N _{terminal} (-0.08) N _{central} (0.20) O (-0.12)	2276.01 1296.76 595.11	2224.2 1285.3 588.2
3	-367.19 	128.82	1.27	1.23	N _{terminal} (-0.07) N _{central} (0.09) O (-0.02)	1856.51 1079.85 127.36	---
5	-353.68 	142.33	1.50	1.24	N _{terminal} (0.04) N _{central} (-0.01) O (-0.03)	1427.37 675.72 437.80	---

*Las frecuencias experimentales son obtenidas de la Referencia [56].

A pesar de que el N₂O es muy estable a temperatura ambiente, el enlace N–O es más débil que el enlace N–N, por esta razón se ve favorecida la ruptura del enlace más débil para producir N₂, esto a través de un proceso exotérmico descrito por la siguiente ecuación [57]:



Sin embargo, la energía de activación alcanza valores desde 59.8 hasta 64.5 kcal/mol [57,58], como consecuencia se requieren temperaturas mayores a 900 K para lograr una conversión significativa en ausencia de catalizador.

Por el contrario la disociación de N_2O ocurre más fácilmente por procesos de catálisis heterogénea, en los cuales la energía de activación disminuye, dependiendo del catalizador empleado. Por ejemplo, para el óxido nítrico la energía de activación sobre la superficie Rh (111) decrece hasta 34.8 kcal/mol. También se obtiene la reducción empleando la superficie Rh (110) [59]. En este proceso catalítico, las etapas en que el N_2O es adsorbido sobre la superficie de Rh, son los factores clave para identificar las posibles orientaciones que podrían conducir a la disociación de N_2O . Como se mencionó antes en el presente estudio se estudiaron distintas aproximaciones de N_2O sobre partículas de Rh_6 .

4.4 Aproximaciones de N_2O sobre cúmulos de Rh_6

En esta sección se presentan y discuten los resultados correspondientes a las interacciones geométricas de N_2O con los cúmulos de Rh_6 seleccionados (octaedro y prisma). Como se mencionó arriba las geometrías fueron completamente optimizadas y solo se presentan geometrías con frecuencias de vibración positivas.

4.4.1 Interacción de N_2O con el cúmulo Rh_6 octaédrico

Los resultados de las tablas 3 y 4, muestran que las interacciones de N_2O con Rh_6 son de tres tipos: fisisorción, quimisorción y disociación, las que dependen del tipo de acercamiento y de la multiplicidad de espín. Por ejemplo, algunas multiplicidades de espín no presentan interacción entre N_2O y el metal. Otros estados presentan un enlace débil (fisisorción) o moderado (quimisorción).

Tabla 3. Energías de interacción (E_{ads}) de las diferentes multiplicidades de espín (M), en las aproximaciones de N_2O hacia la partícula de Rh_6 (geometría octaédrica) hacia átomos y enlaces Rh–Rh.

Descripción de la aproximación	Geometría inicial	Geometría final	E_{ads} (kcal/mol)				
			$M = 1$	$M = 3$	$M = 5$	$M = 7$	$M = 9$
(a) On top por el átomo de N terminal			-18.69 Quimisorción	-26.96 Quimisorción	-26.15 Quimisorción	-19.68 Quimisorción	-22.71 Quimisorción
(b) On top por el átomo de O terminal			---	-8.05 Fisorción	-9.28 Fisorción	-3.77 Fisorción	-6.63 Fisorción
(c) Paralelo a un enlace Rh–Rh			-81.49 Disociación	-90.33 Disociación	-89.92 Disociación	-80.51 Disociación	-83.79 Disociación
(d) Perpendicular a un enlace Rh–Rh por el átomo de N terminal			---	---	-26.25 Quimisorción	-19.69 Quimisorción	-22.71 Quimisorción
(e) Perpendicular a un enlace Rh–Rh por el átomo de O			---	---		-19.68 Quimisorción	-22.68 Quimisorción
			---	---	-8.97 Fisorción		
(f) Perpendicular y cortando el enlace Rh – Rh.			-23.57 Quimisorción		-29.74 Quimisorción		-22.90 Quimisorción
				-26.10 Quimisorción		---	
						-6.99 Fisorción	

(---) Indica que no hay datos porque el cálculo converge con frecuencias negativas.

Por convención si la energía es mayor a 10 kcal/mol, el proceso es llamado quimisorción. La fisisorción se presenta cuando la energía de adsorción es menor a 10 kcal/mol [60]. En la tabla 3 se muestran algunas de las aproximaciones realizadas de N₂O, orientando esta molécula hacia los enlaces o átomos del cúmulo Rh₆. Como se observa, la interacción por el átomo de oxígeno (b) no es favorable debido a su pequeña carga negativa (ver tabla 2); note que no hay ningún tipo de adsorción para la multiplicidad de espín singulete; para el resto de las multiplicidades solo hay fisisorciones. Observe que en este caso, las energías de adsorción son menores de 10 kcal/mol, lo que indica una interacción débil. Por el contrario cuando la entrada del N₂O es por el nitrógeno terminal (a), que tiene menor carga negativa ocurre la quimisorción, pero no el proceso de disociación.

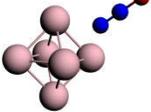
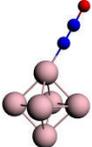
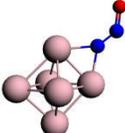
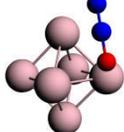
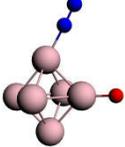
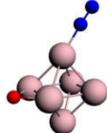
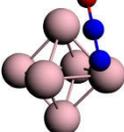
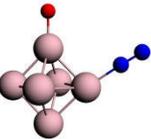
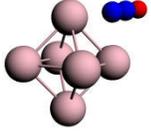
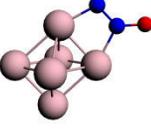
Cuando el N₂O se aproxima en paralelo a un enlace Rh–Rh (c), la posibilidad de ruptura del enlace N–O aumenta, en comparación con los acercamientos sobre un átomo (a) y (b), esto debido a que el óxido nitroso interacciona con dos átomos de Rh y por ende existe una mayor transferencia de carga hacia al N₂O.

La aproximación (d), donde la molécula de N₂O es orientada por el N terminal perpendicular hacia un enlace Rh–Rh, solo permite adsorción en un solo átomo de Rh para las multiplicidades 5, 7 y 9. Esta misma orientación pero por el oxígeno (e) tampoco es favorable para la disociación, pues la molécula de N₂O gira 180° y se enlaza por el N terminal en un átomo de Rh en M = 7 y M = 9. Para la multiplicidad 5 el N₂O no rota y se produce la fisisorción.

En la aproximación (f), el N₂O también es perpendicular a uno de los enlaces Rh–Rh y sólo se obtienen quimisorciones. En este caso la geometría final depende significativamente de la multiplicidad. Para M = 1, 5 y 9 la molécula rota 90° para producir dos enlaces Rh–N. Para M=3, los dos átomos de nitrógeno quedan adsorbidos sobre un solo átomo de Rh. Finalmente para M=7 el nitrógeno es adsorbido por el nitrógeno terminal entre dos átomos de Rh, quedando en puente.

Cuando la entrada del N_2O es en puente a un enlace Rh–Rh (c) se dan más posibilidades de maximizar el traslape de los orbitales en el proceso de adsorción, comparado con las interacciones hacia átomos. En esta aproximación se obtiene la disociación de N_2O para todas las multiplicidades estudiadas, quedando el átomo de O y la molécula de N_2 adsorbidas sobre el cúmulo.

Tabla 4. Aproximaciones de N_2O sobre las caras del cúmulo Rh_6 (octaedro). Se presentan energías de interacción (E_{ads}) para las diferentes multiplicidades de espín (M).

Descripción de la aproximación	Geometría inicial	Geometría final	E_{ads} (kcal / mol)				
			M=1	M=3	M=5	M=7	M=9
(g) Perpendicular a una cara, por el átomo de N terminal			-18.78 Quimisorción	-26.96 Quimisorción	-26.16 Quimisorción	-19.67 Quimisorción	
							-13.16 Quimisorción
(h) Paralelo y bisectando a una cara. O cercano a un enlace Rh–Rh			-81.49 Disociación	-90.32 Disociación		-80.49 Disociación	-83.80 Disociación
						-77.70 Disociación	
(i) Paralelo y bisectando a una cara. N terminal cercano a un enlace Rh–Rh			-81.49 Disociación	-91.56 Disociación	-89.39 Disociación	-80.53 Disociación	-83.75 Disociación
(j) Paralelo por la mitad de una cara.			-23.55 Quimisorción	-30.03 Quimisorción	-29.74 Quimisorción	-24.89 Quimisorción	-31.46 Quimisorción

Otras posibilidades de acercamiento se muestran en la tabla 4, el N_2O es aproximado hacia una de las caras triangulares del cúmulo en diferentes posiciones. Los resultados más relevantes son para las orientaciones (h) e (i), cuando la aproximación es paralela a una cara también produce la disociación de N_2O en las multiplicidades presentadas. La aproximación (h) es similar a la (i), pero con el óxido nitroso en dirección opuesta.

Después de la relajación, la aproximación (i) converge al caso (c), donde el N_2O es paralelo al enlace Rh–Rh. Ambas producen una quimisorción disociativa; el enlace N–O se rompe. Contrariamente, el acceso de la molécula perpendicular a la cara del cúmulo (g) o paralelo por la mitad de una cara (j), produce quimisorciones no disociativas en 4 multiplicidades de espín consideradas. La aproximación (g) conduce a la misma geometría final que las aproximaciones (a), (d) y (e). La geometría final de la interacción (j) es similar a la orientación (f) en todas las multiplicidades de espín estudiadas.

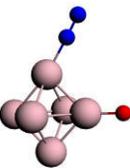
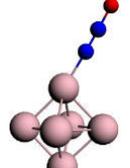
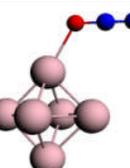
Así, para el Rh_6 octaédrico, los enlaces y las caras resultan ser los sitios activos para la disociación de N_2O . El proceso de reducción es obtenido en este estudio, la reacción es espontánea y se produce directamente sobre la superficie del cúmulo Rh_6 neutro y solo para ciertos tipos de interacción, sin la presencia de otros agentes reductores, tales como CO, H_2 u otros, sin añadir energía al sistema por medio de radiación electromagnética.

En la tabla 5 se observan las distancias más representativas de tres configuraciones obtenidas después de la interacción del cúmulo Rh_6 octaedro con N_2O , lo que se observa es que el cúmulo Rh_6 octaedro prácticamente no se ve afectado después de la reacción, el promedio de las distancias Rh–Rh cambia solo 0.001 a 0.003 Å. Esto sucede en todas las multiplicidades de espín.

En el caso del enlace Rh–N, la distancia es un poco más corta cuando ocurre la disociación de la molécula N_2O que cuando esta solo se adsorbe por el lado del nitrógeno. Cuando el O se enlaza a un átomo de Rh presenta una distancia mayor a 2.0 Å si la fisiorción ocurre. La distancia Rh–O es menor para el caso de la disociación, alrededor de 1.72 Å.

La distancia N–N se acorta ligeramente para el caso de la disociación, para la quimisorción este enlace se alarga muy poco, mientras que para la fisisorción se mantiene en 1.14, que es la que corresponde a la molécula de N₂O antes de reaccionar. En la quimisorción y fisisorción, la distancia N–O es igual, 1.21 Å alargándose solo 0.02 Å respecto a la molécula de N₂O libre.

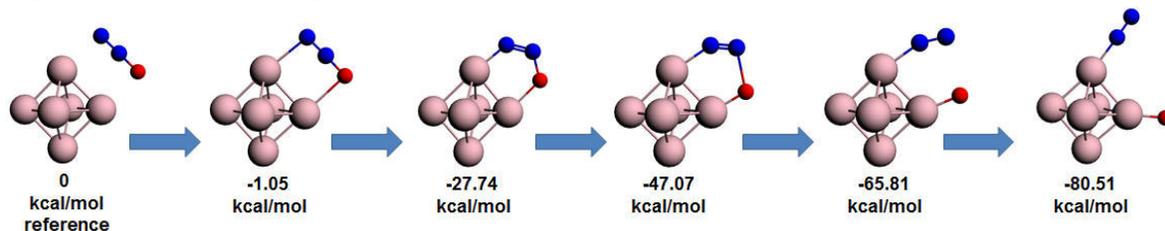
Tabla 5. Distancias de enlaces representativos para 3 casos distintos en las multiplicidades estudiadas para la geometría octaédrica. (d) representa la distancia de enlace entre los distintos átomos, Δd es el cambio de la distancia Rh-Rh, respecto al cúmulo antes y después de la reacción.

Configuración final	M	d (Å) Rh-Rh promedio	d (Å) Rh-Rh menor	d (Å) Rh-Rh mayor	Δd (Å) Rh-Rh	d (Å) Rh-N	d (Å) Rh-O	d (Å) N-N	d (Å) N-O
	1	2.51	2.47	2.62	0.01	1.93	1.71	1.13	---
	3	2.52	2.46	2.68	0.01	1.94	1.72	1.13	---
	5	2.52	2.46	2.64	0.00	1.94	1.72	1.12	---
	7	2.52	2.47	2.55	0.01	1.94	1.72	1.12	---
	9	2.54	2.51	2.60	0.01	1.93	1.72	1.12	---
	1	2.51	2.47	2.56	0.01	1.97	---	1.15	1.21
	3	2.53	2.47	2.58	0.02	1.94	---	1.15	1.21
	5	2.53	2.46	2.69	0.01	1.94	---	1.15	1.21
	7	2.54	2.51	2.57	0.00	1.95	---	1.15	1.21
	9	2.56	2.52	2.60	0.03	1.95	---	1.15	1.21
	1*	---	---	---	---	---	---	---	---
	3	2.52	2.49	2.56	0.01	---	2.30	1.14	1.21
	5	2.53	2.46	2.65	0.00	---	2.30	1.14	1.21
	7	2.54	2.53	2.56	0.00	---	2.32	1.14	1.21
	9	2.53	2.45	2.58	0.00	---	2.14	1.14	1.21

*No hay datos debido a que para esta multiplicidad la configuración final converge con frecuencias negativas.

La figura 1 muestra que después de la descomposición de N₂O, la geometría del cúmulo Rh₆ no se ve afectada. Para este caso con multiplicidad M = 7, la carga transferida desde el rodio al óxido nitroso fue aproximadamente 0.32 e. La distancia del enlace Rh–N es 1.92 Å, mientras que la distancia Rh–O fue 1.72 Å después de la reacción, esas distancias son independientes de la multiplicidad de espín.

Figura 1. Mecanismo de descomposición de óxido nitroso (N_2O) sobre Rh_6 . Aproximación de N_2O paralelo a un enlace Rh–Rh con $2S+1=7$.

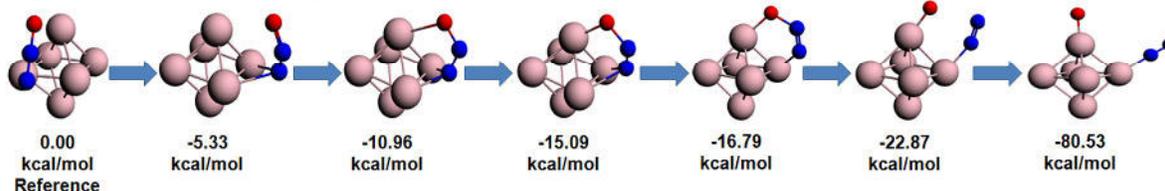


La reducción es obtenida por partículas sin soporte. Inicialmente el N_2O y el Rh_6 están separados y son completamente neutros. En el caso de Rh_6 , todos sus átomos tienen carga 0.0 e. Con respecto al N_2O , el oxígeno y el nitrógeno terminal tienen carga negativa que están compensadas por el nitrógeno central.

Inicialmente el N_2O se adsorbe en puente por el O y el N terminal, disminuyendo la energía 1.05 kcal/mol. Los átomos de Rh donde se liga el N_2O reciben algo de carga, en mayor cantidad el átomo de Rh donde está enlazado el oxígeno. Continúa el proceso arqueando la molécula de N_2O , el cambio de energía es mayor. En este caso los átomos de rodio se unen a O y N donando mucho más carga a todos los átomos de N_2O ; el N terminal recibe 45.3%, el N central solo recibe 4.2% y el O 50.5%. Todos los átomos del cúmulo Rh_6 entregan carga. Entonces el enlace N–O comienza a alargarse, incrementándose otra vez la transferencia de carga hacia el O (77.3%) y los dos N reciben menor carga (22.7%). Los sitios activos del Rh están entregando más carga, especialmente el átomo de Rh donde se encuentra enlazado el O.

Al ocurrir la ruptura del enlace N–O, el O continúa recibiendo carga, incrementando a 88.4% de la carga negativa, mientras que ambos nitrógenos reciben menos (11.6%). Una vez más el átomo de Rh unido al O es el que dona mayor carga. Finalmente el sistema se estabiliza (–80.51 kcal/mol), produciendo un ángulo entre los enlaces Rh–N y Rh–O. La distribución de carga se mantiene como en etapas previas.

Figura 2. Mecanismo de descomposición de óxido nitroso (N_2O) sobre Rh_6 . Aproximación de N_2O paralelo a una cara Rh_3 con $2S+1=7$.



En la figura 2, la molécula de llega paralela a una cara triangular de Rh_6 , en la primera etapa el átomo de N terminal queda adsorbido sobre dos sitios de Rh, presentando longitudes de enlace Rh–N de 2.47 Å y 2.43 Å, con una E_{ads} de 5.33 kcal/mol. Es decir, el proceso catalítico comienza con la formación de estos dos enlaces, produciendo un debilitamiento de los enlace N–N y N–O, esto es observado porque sus distancias son mayores 1.18 Å y 1.25 Å con un ángulo de 154.9 °. Posteriormente, el O se une a un tercer átomo de Rh, produciendo acortando las distancias Rh–N y Rh–O a 2.13 Å y 2.31 Å respectivamente y una con una mayor E_{ads} (10.96 kcal/mol). En esta etapa los átomos de O y N reciben más carga (0.36e) del cúmulo Rh_6 , esto ocasiona el debilitamiento de los enlaces de N_2O . Continuando, el enlace N–O se alarga, mientras que uno de los enlace Rh–N se rompe, quedando el N_2O enlazado en arco sobre dos átomos Rh. El átomo de oxígeno continúa aumentando su carga negativa en las etapas ubicadas en -15.09 kcal/mol, -16.79 kcal/mol y -22.87 kcal/mol. El enlace N–O se alarga mucho más hasta que finalmente se rompe. Al igual que en la figura 1, este proceso también es espontáneo y exotérmico.

La energía total liberada en el último paso es 80.53 kcal/mol, que es prácticamente igual que en el caso anterior, 80.51 kcal/mol. Una vez más, los productos quedan adsorbidos en el metal.

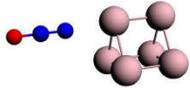
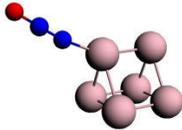
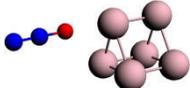
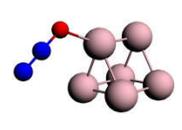
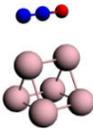
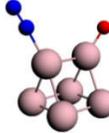
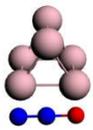
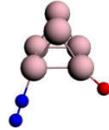
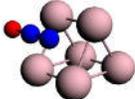
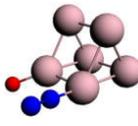
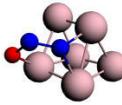
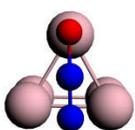
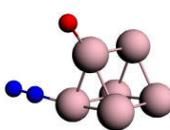
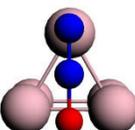
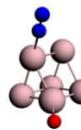
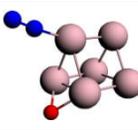
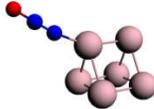
4.4.2 Interacción de N₂O con el cúmulo Rh₆ prismático

La Tabla 6 muestra siete diferentes aproximaciones de la molécula N₂O en dirección a la superficie del cúmulo Rh₆ con geometría prismática. La magnitud de las energías de enlace metal-ligando se correlaciona bien con la naturaleza de los procesos de adsorción. De manera similar al cúmulo octaédrico, las orientaciones fueron elegidas según resultaron ser más favorables para el caso del octaedro. Las orientación de N₂O al cúmulo con geometría prisma se describen en la misma tabla 6: la primera columna describe la orientación de N₂O, además se incluye la imagen que explica también cual fue geometría inicial y final. Para la adsorción de N₂O en el prisma Rh₆, se obtuvieron los mismos tipos de interacciones que en octaedro: quimisorción, fisorción o disociación. Para el prisma solo se estudiaron 4 multiplicidades. Con respecto a la estructura octaédrica, hay un mayor número de sitios activos que en el prisma, esto se debe a que en el Rh₆ octaédrico tiene sitios con mayor coordinación.

La orientación de N₂O paralelo hacia la cara cuadrada (o), en los estados con multiplicidad 7 y 9, produce la disociación en un enlace Rh–Rh, es de sorprenderse porque esta distancia es mayor que en los enlaces Rh–Rh de la cara triangular. En la cara triangular (p), la ruptura de enlace N–O ocurre en las cuatro multiplicidades estudiadas, mientras que, en la aproximación (q) sólo el quinteto y noneto son capaces de producir la disociación. Como ocurrió antes, cuando la molécula de N₂O entra por el oxígeno se produce una fisorción (l) y cuando se orienta por el lado del N terminal (k) ocurre la quimisorción. Las aproximaciones a los enlaces Rh–Rh, son bastante eficientes, porque son capaces de producir la disociación (m, n) en todas las multiplicidades estudiadas.

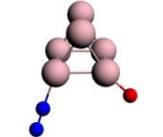
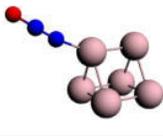
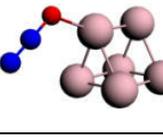
El prisma y la geometría octaédrica proporcionan varios sitios activos de la partícula Rh₆, distinguidos por su capacidad para absorber y producir la disociación de la molécula de óxido nítrico.

Tabla 6. Energías de interacción (E_{ads}) de las diferentes multiplicidades de espín (M), en las aproximaciones de N_2O hacia la partícula de Rh_6 (geometría prismática).

Descripción de la aproximación	Geometría inicial	Geometría final	E_{ads} (kcal/mol)			
			M=3	M=5	M=7	M=9
(k) On top por el átomo de N terminal			-19.41 Quimisorción	-20.12 Quimisorción	-19.12 Quimisorción	-19.22 Quimisorción
(l) On top por el átomo de O			-3.74 Fisorción	-4.90 Fisorción	-4.26 Fisorción	-4.83 Fisorción
(m) Paralelo a un enlace Rh–Rh de una cara rectangular			-84.23 Disociación	-86.90 Disociación	-79.09 Disociación	-74.01 Disociación
(n) Paralelo a un enlace Rh–Rh de una cara triangular			-83.42 Disociación	-84.98 Disociación	-77.43 Disociación	-73.45 Disociación
(o) Paralelo por la mitad de una cara rectangular					-88.17 Disociación	-73.94 Disociación
			-15.88 Quimisorción	-15.68 Quimisorción		
(p) Paralelo por la bisectriz a una cara triangular. N terminal cercano a un enlace Rh–Rh			-83.42 Disociación	-84.99 Disociación	-77.42 Disociación	-73.42 Disociación
(q) Paralelo por la bisectriz a una cara triangular. O terminal cercano a un enlace Rh–Rh				-84.43 Disociación		
						-65.35 Disociación
			-19.07 Quimisorción		-19.13 Quimisorción	

Después de las interacciones del prisma Rh₆ con N₂O, las distancias promedio del enlace Rh–Rh no se ven afectadas, tal como ocurre en el octaedro. La tabla 7 contiene las distancias de enlace más representativas para 3 estructuras finales diferentes. Aunque se observa que dentro del prisma hay distancias de enlace Rh–Rh mayores que otras, el cúmulo no se deforma de manera significativa. El resto de las distancias Rh–N, Rh–O, N–N y N–O, también siguen la misma tendencia que en el caso del octaedro explicado en la tabla 5.

Tabla 7. Distancias de enlaces representativos para 3 casos distintos en las multiplicidades estudiadas para la geometría tipo prisma. (d) representa la distancia promedio de enlace entre los distintos átomos, Δd es el cambio de la distancia Rh-Rh, respecto al cúmulo antes y después de la reacción.

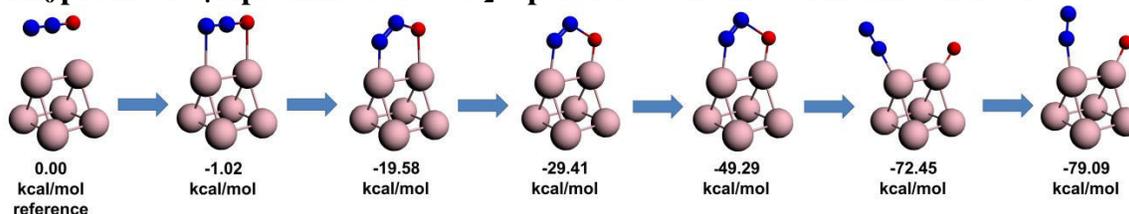
Configuración final	M	d (Å) Rh-Rh promedio	d (Å) Rh-Rh menor	d (Å) Rh-Rh mayor	Δd (Å) Rh-Rh	d (Å) Rh-N	d (Å) Rh-O	d (Å) N-N	d (Å) N-O
	3	2.42	2.35	2.49	0.01	1.95	1.72	1.12	---
	5	2.42	2.36	2.48	0.01	1.95	1.72	1.12	---
	7	2.44	2.36	2.61	0.02	1.94	1.72	1.12	---
	9	2.45	2.39	2.56	0.01	1.94	1.73	1.12	---
	3	2.43	2.36	2.48	0.00	1.97	---	1.15	1.21
	5	2.44	2.35	2.49	0.02	1.96	---	1.15	1.21
	7	2.45	2.40	2.49	0.03	1.96	---	1.15	1.20
	9	2.44	2.39	2.54	0.01	1.97	---	1.15	1.20
	3	2.42	2.36	2.47	0.00	---	2.36	1.14	1.21
	5	2.43	2.36	2.47	0.02	---	2.35	1.14	1.21
	7	2.43	2.36	2.46	0.01	---	2.36	1.13	1.21
	9	2.44	2.40	2.53	0.00	---	2.34	1.13	1.21

Cuando ocurre la disociación de N₂O en ambos cúmulos, el valor de la frecuencia de vibración con mayor intensidad de absorción se encuentra entre 2125 y 2150 cm⁻¹, esta frecuencia corresponde a la vibración del enlace N–N que se encuentra enlazado a un átomo de Rh. Experimentalmente la frecuencia de vibración de la molécula libre N₂ es alrededor de 2359 cm⁻¹[61]. Es valor obtenido en este trabajo se aproxima al experimental.

La figura 3 representa las etapas para la disociación de N₂O sobre el cúmulo Rh₆ prismático, se observa que de manera semejante a lo que ocurre en el caso del octaedro, la molécula de N₂O en una primera etapa se enlaza a dos átomos de Rh, quedando en puente,

posteriormente los átomos de Rh ceden carga a la molécula de N_2O y esta comienza alargar el enlace N–O, disminuyendo la energía de interacción. Cuando se ha transferido suficiente carga del cúmulo de Rh_6 hacia la molécula de N_2O , el enlace N–O se rompe y el sistema se estabiliza disminuyendo aún más la energía de interacción. La carga transferida en este caso fue de 0.32 e del cúmulo hacia la molécula de N_2O . La misma transferencia de carga se observó en la disociación de N_2O sobre el cúmulo octaédrico con $M = 7$.

Figura 3. Mecanismo de descomposición de óxido nitroso (N_2O) sobre la geometría Rh_6 prismática. Aproximación de N_2O paralelo a un enlace Rh–Rh con $2S+1=7$.



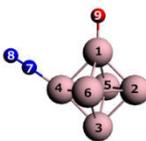
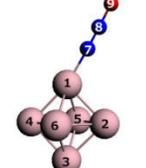
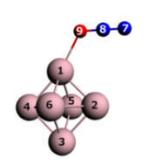
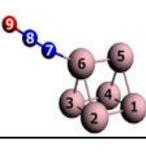
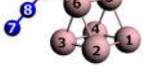
4.4.3 Análisis de población de Hirshfeld para Rh_6 neutro

Después de la interacción de cúmulo Rh_6 con N_2O se observó que la carga transferida o recibida del cúmulo hacia molécula de N_2O , no se ve afectada por la multiplicidad de espín. Las cargas en este trabajo se presentan en unidades de carga del electrón (e). En la mayoría de los casos la carga transferida sólo esta relaciona con el tipo de proceso obtenido. Existe una gran diferencia de energía entre los procesos de disociación, quimisorción y fisorción de la molécula de N_2O . Estas diferencias de energía están relacionadas con las transferencias de carga. Como se indicó antes para el estado fundamental y estados excitados de Rh_6 neutro, ninguno de los átomos Rh presenta carga, debido a que su geometría es totalmente simétrica.

En la tabla 8 se presenta el análisis de población de Hirshfeld detallado para 6 casos representativos de ambos cúmulos con $M = 7$. Como se observa, las transferencias de carga Hirshfeld son mayores cuando se produce la disociación de N_2O . Por ejemplo, para el caso octaédrico, en la reducción de N_2O el átomo O recibe -0.16 e de los átomos de Rh, especialmente del Rh (1) con el cual se encuentra enlazado. En N_2O el O tenía -0.12 e,

quedando con -0.28 e, al quedar adsorbido en Rh_6 . El átomo N (8) gana -0.23 e de carga, tenía $+0.20$ quedando finalmente con -0.03 , mientras que N (7) cede una pequeña cantidad de carga, quedando con -0.01 . De hecho, N (8) es el átomo que más carga recibe. El átomo Rh(3) que está más alejado del átomo de O, no entrega carga. Transferencias de carga similares fueron encontradas para el prisma. El átomo Rh (5) es el que cede más carga y esta enlazado al átomo de O. El átomo Rh (2) presenta cambios menores en su carga, al igual que en el octaedro, este átomo se encuentra más lejos del oxígeno.

Tabla 8. Análisis de la distribución de carga para tres casos, para el sistema neutro con geometría octaédrica y prismática, $M = 7$.

Tipo de interacción	Geometría	Rh(1)	Rh(2)	Rh(3)	Rh(4)	Rh(5)	Rh(6)	N(7)	N(8)	O(9)
Disociación		0.15	0.05	0.00	0.04	0.04	0.04	-0.01 (+0.07)	-0.03 (-0.23)	-0.28 (-0.16)
Quimisorción		-0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.02	-0.09 (-0.01)	0.17 (-0.03)	-0.14 (-0.02)
Fisorción		-0.03	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	0.00	-0.06 (+0.02)	0.20 (0.00)	-0.08 (+0.04)
Disociación		0.05	0.01	0.03	0.05	0.14	0.04	-0.01 (+0.07)	-0.03 (-0.23)	-0.28 (-0.16)
Quimisorción		0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	-0.01	-0.08 (0.00)	0.18 (-0.02)	-0.13 (-0.01)
Fisorción		-0.01	-0.03	-0.03	-0.01	-0.01	0.01	-0.05 (+0.03)	0.20 (0.00)	-0.07 (+0.05)

($\pm X$) Indica el cambio de carga de cada átomo con respecto a la molécula de N_2O aislada (ver tabla2).

En el octaedro, si solo ocurre quimisorción por el N terminal, la distribución de carga en N_2O presenta un patrón similar al de la molécula aislada. Es decir, los átomos de N y O terminales tienen carga negativa de $-0.09 e$ y $-0.14 e$, respectivamente; mientras que el átomo central de N queda con carga positiva. En general, una pequeña carga ($0.06 e$) se transfiere de Rh_6 a N_2O , que reside principalmente en el átomo de O. En el caso de la fisisorción, cuando el átomo de O está enlazado a un átomo de Rh, las cargas de N_2O son mucho más parecidas a las de la molécula aislada, prácticamente el N_2O no gana carga. Las cargas negativa sobre el átomo de O y el átomo Rh (1) son responsables de esta interacción débil.

La tabla 8 también contiene la distribución de carga para los procesos de disociación, quimisorción y fisisorción de N_2O en el prisma Rh_6 . En comparación con el Rh_6 octaédrico, se observa que las cargas obtenidas para los tres procesos son bastante similares en ambas geometrías.

Para los dos cúmulos estudiados en estado neutro, en general si ocurre la disociación de la molécula de N_2O , la carga transferida será aproximadamente $0.32 e$, si solo ocurre el proceso de quimisorción el cúmulo transferirá aproximadamente $0.06 e$ de carga en el caso del octaedro y $0.03 e$ en el caso del prisma. Si ocurre adsorción por el lado del oxígeno, entonces el cúmulo Rh_6 recibirá entre 0.06 y $0.08 e$ de carga en ambas geometrías.

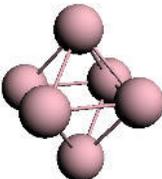
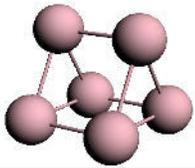
Puesto que interesa observar de manera cualitativa cual es el efecto de la carga del cúmulo Rh_6 para la disociación de N_2O , se realizaron las mismas aproximaciones que en los casos anteriores de la molécula de N_2O hacia los cúmulos de Rh_6 con carga $+1$ y carga -1 . Aunque solo se incluyen las más representativas para cada caso.

4.5 Optimización del cúmulo Rh_6^+

De la tabla 9, se observa que el estado fundamental del cúmulo Rh_6^+ también tiene una geometría octaédrica con una multiplicidad de espín 8, estando degenerado con dos estados. Uno es el octaedro de multiplicidad 10 ($\Delta E_b = 2.26$ kcal/mol) y el otro la geometría prismática con multiplicidad 6 ($\Delta E_b = 2.72$ kcal/mol). Nuevamente esto coincide con el trabajo experimental de Ford *et al.* [18], donde se indica explícitamente que existen dos isómeros de Rh_6^+ , tal como ocurre en este estudio.

El Rh_6^+ octaédrico de multiplicidad 10, también fue reportado como el estado fundamental por Torres *et al.* [20] en un estudio realizado con GGA y el mismo funcional empleado en este estudio (PBE). Ellos encuentran que la geometría prisma con $M = 10$ está por encima del estado fundamental por 4.6 kcal/mol. También reportan que la distancia en el octaedro es mayor que en el prisma, 2.64 Å y 2.50 Å respectivamente. En este estudio las distancias siguen la misma tendencia, para el Rh_6^+ octaédrico 2.53 Å y para el prisma 2.42 Å.

Tabla 9. Caracterización de isómeros Rh_6^+ . Se indica la multiplicidad de espín (M), energía de enlace (E_b), energías relativas (ΔE_b), distancia promedio Rh–Rh (d) y frecuencias de vibración de máxima intensidad (ν).

Geometría	M	E_b (kcal/mol)	ΔE_b (kcal/mol)	d (Å)	ν (cm^{-1})
	2	-229.00	7.82	2.50	299.52
	4	-226.36	10.46	2.51	246.89
	6	-231.56	5.26	2.52	234.64
	8	-236.82	0.00	2.53	231.79
	10	-234.56	2.26	2.55	230.46
	12	-222.19	14.63	2.54	248.27
	2	-228.40	8.42	2.42	255.02
	4	-232.92	3.90	2.42	254.28
	6	-234.10	2.72	2.42	256.21
	8	-230.28	6.54	2.44	246.55
	10	-228.21	8.61	2.46	252.65
	12	-210.33	26.49	2.46	258.79

Un estudio más que reporta que Rh_6^+ octaédrico de multiplicidad 10 es el estado fundamental, es Harding *et al.* [17], además reportan que la multiplicidad 10 está completamente degenerada con la multiplicidad 8. Ellos reportan que el Rh_6^+ prismático es

un estado excitado, estando a 6.5 kcal/mol del fundamental. También reportan la frecuencia de vibración del octaedro con $M=10$, estando esta frecuencia entre 200 y 250 cm^{-1} . Para el prisma de la misma multiplicidad, esta frecuencia se encuentra entre 150 y 200 cm^{-1} . En este estudio se obtuvo una frecuencia de vibración de 230 cm^{-1} en el Rh_6^+ octaédrico de multiplicidad 10, valor que está dentro del intervalo reportado por dichos autores. Al contrario del prisma de $M=10$, donde obtenemos un valor 252.65 cm^{-1} .

La simetría de los cationes Rh_6^+ es igual que en su estado neutro, O_h para el octaedro y D_3 para el prisma triangular. Esto implica que la densidad de espín estará distribuida de manera uniforme sobre los átomos de Rh. Los valores de la densidad de espín son: 0.17, 0.50, 0.83, 1.17, 1.50 y 1.83 para $M= 2, 4, 6, 8, 10$ y 12 respectivamente. Para ambas geometrías la carga por cada átomo de Rh le corresponde un valor de 0.17 e para todas las multiplicidades estudiadas.

La multiplicidad 12 en ambas geometrías es un estado excitado con una energía que está muy por encima del estado fundamental de Rh_6^+ , por lo cual no se considerarán aproximaciones para esta multiplicidad de espín.

4.5.1 Interacción de N_2O con el cúmulo Rh_6^+ octaédrico

En esta sección se muestran algunas de las aproximaciones realizadas hacia el cúmulo de Rh_6^+ con geometría octaédrica. En la tabla 10 se presentan las estructuras finales después de la interacción de N_2O con el cúmulo octaédrico Rh_6^+ para 5 multiplicidades diferentes. Se observa que claramente el número de casos en que disocia la molécula de N_2O disminuye radicalmente.

Tal como ocurre en el cúmulo neutro, para la aproximación (a) ocurre el proceso de quimisorción en todas las multiplicidades de espín quedando el N enlazado a un átomo de Rh. En el caso de la aproximación (b) el átomo de O es el que termina enlazado al cúmulo con una energía inferior a 10 kcal/mol, excepto para la $M=4$, en donde el átomo de O está ligado al cúmulo y la energía de interacción es superior a 10 kcal/mol.

Tabla 10. Energías de interacción (E_{ads}) de las diferentes multiplicidades de espín (M), en las aproximaciones de N_2O hacia la partícula de Rh_6^+ (geometría octaédrica).

Descripción de la aproximación	Geometría inicial	Geometría final	E_{ads} (kcal/mol)				
			M=2	M=4	M=6	M=8	M=10
(a) On top por el átomo de N terminal			-22.84 Quimisorción	-25.15 Quimisorción	-20.75 Quimisorción	-19.67 Quimisorción	-20.48 Quimisorción
(b) On top por el átomo de O terminal			---	-12.6 Quimisorción	-9.69 Fisorción	-8.050 Fisorción	-7.950 Fisorción
(c) Paralelo a un enlace Rh–Rh			-22.68 Quimisorción			-19.67 Quimisorción	-20.48 Quimisorción
				-76.30 Disociación	-69.50 Disociación		
(f) Perpendicular y cortando el enlace Rh – Rh.			-22.68 Quimisorción		-21.66 Quimisorción		
				-12.09 Quimisorción		-8.04 Fisorción	-8.09 Fisorción
(h) Paralelo y bisectando a una cara. O cercano a un enlace Rh–Rh			-22.86 Quimisorción	-25.24 Quimisorción	-20.01 Quimisorción	-18.83 Quimisorción	-20.59 Quimisorción
(i) Paralelo y bisectando a una cara. N terminal cercano a un enlace Rh–Rh			-22.89 Quimisorción				
				-76.3 Disociación	-69.51 Disociación		-58.870 Disociación
						-19.670 Quimisorción	
(j) Paralelo por la mitad de una cara.			-22.68 Quimisorción	-25.15 Quimisorción	-20.01 Quimisorción	-18.72 Quimisorción	-20.48 Quimisorción

(---) Estados que convergen con frecuencias negativas.

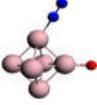
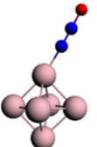
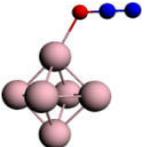
En el caso de Rh_6 neutro las aproximaciones (c), (h) e (i) conducían a la ruptura del enlace N–O, esto no sucede completamente para su catión debido a que la ruptura del enlace N–O requiere recibir carga negativa.

En la aproximación (c) el N_2O se aproxima a un enlace Rh–Rh del cúmulo, pero la molécula solo disocia para dos de las multiplicidades estudiadas, $M = 4$ y $M = 6$. El resto de las multiplicidades termina enlazando a N_2O por el lado del nitrógeno. En la aproximación (h) el átomo de O se ve repelido por los dos átomos Rh a los cuales inicialmente se está aproximando, el N se enlaza a un átomo de Rh quedando N_2O quimisorbido en todas las multiplicidades. En la aproximación (i) N_2O también es aproximado a una cara del cúmulo pero quedando en N entre dos átomos de Rh; con $M = 2$ el N_2O queda enlazado a dos átomos de Rh, sin que se logre romper el enlace N–O. Para $M = 8$ solo ocurre quimisorción y en las multiplicidades 4, 6 y 10 se ve favorecida la disociación de la molécula.

Claramente se observa en la tabla 10 que para la multiplicidad 8 que corresponde al estado fundamental del cúmulo Rh_6^+ no ocurre la disociación de N_2O , solo ocurre el proceso de quimisorción o fisorción. Para el caso de la multiplicidad 2 todas las aproximaciones resultan en una quimisorción, quedando el N terminal enlazado a un átomo de Rh.

En un estudio teórico-experimental [13], obtienen la reducción de N_2O sobre el cúmulo Rh_6^+ en multiplicidad 8 y 10, quedando los productos adsorbidos sobre el metal. Para que el N_2 sea desorbido se requiere suministrar energía al sistema $[O-Rh_6-N_2]^+$, 16.37 kcal/mol para octeto y 10.15 kcal/mol para el decteto. En este estudio se obtiene la ruptura del enlace N–O en multiplicidad 4, 6 y 10, los productos también quedan adsorbidos. El cúmulo Rh_6^+ con multiplicidad 8 se encuentra degenerado con la multiplicidad 10, estado ubicado a 2.26 kcal/mol por encima del fundamental. La energía de interacción obtenida para los procesos de quimisorción y fisorción observados en la tabla 10, es aproximadamente la misma que se obtiene para el caso del neutro, en el proceso de disociación de N_2O se observa que la energía de interacción es menor cuando ocurre con Rh_6^+ .

Tabla 11. Distancias de enlaces representativos para 3 casos distintos en las multiplicidades estudiadas para la geometría octaédrica Rh_6^+ . (d) representa la distancia promedio de enlace entre los distintos átomos, Δd es el cambio de la distancia Rh-Rh, respecto al cúmulo antes y después de la reacción.

Configuración final	M	d (Å) Rh-Rh promedio	d (Å) Rh-Rh menor	d (Å) Rh-Rh mayor	Δd (Å) Rh-Rh	d (Å) Rh-N	d (Å) Rh-O	d (Å) N-N	d (Å) N-O
	4	2.52	2.45	2.61	0.01	1.98	1.69	1.12	---
	6	2.52	2.47	2.56	0.00	1.98	1.71	1.12	---
	10	2.55	2.49	2.61	0.00	2.00	1.71	1.11	---
	2	2.51	2.46	2.57	0.01	2.01	---	1.14	1.19
	4	2.52	2.45	2.63	0.01	2.00	---	1.14	1.19
	6	2.53	2.47	2.58	0.01	2.01	---	1.14	1.19
	8	2.54	2.49	2.58	0.01	2.02	---	1.14	1.19
	10	2.56	2.47	2.61	0.01	2.00	---	1.14	1.19
	2 [‡]	---	---	---	---	---	---	---	---
	4	2.52	2.47	2.60	0.01	---	2.26	1.13	1.21
	6	2.52	2.48	2.59	0.00	---	2.28	1.13	1.21
	8	2.53	2.48	2.57	0.00	---	2.29	1.13	1.21
	10	2.55	2.48	2.60	0.00	---	2.30	1.13	1.21

[‡]Converge con frecuencias negativas.

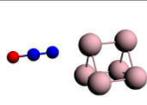
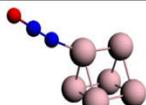
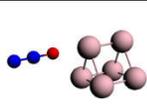
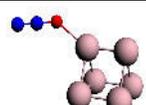
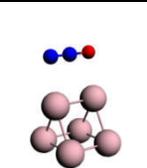
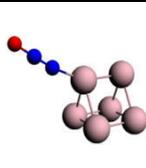
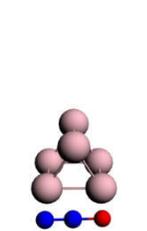
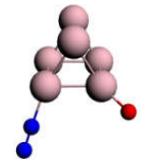
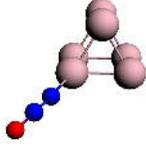
Aunque hay distancias de enlace Rh–Rh de mayor magnitud que otras dentro del cúmulo, la geometría octaédrica Rh_6^+ no se ve afectada después de las interacciones con N_2O , el cambio en la distancia promedio de los enlaces Rh–Rh es 0.01 \AA en algunos casos, mientras que en otros casos esta cantidad no cambia, como se observa en la tabla 11. Las distancias Rh–N se incrementaron aproximadamente 0.05 \AA con respecto al cúmulo neutro, mientras que las distancias Rh–O mantienen la misma magnitud. Cuando ocurre la quimisorción, las distancias N–N y N–O son 1.14 y 1.19 respectivamente, estas distancias son iguales a las de la molécula de N_2O aislada. Si se produce fisisorción la distancia N–N disminuye solo 0.01 \AA y la N–O se incrementa 0.02 \AA . El valor de las distancias no está directamente relacionado con la multiplicidad de espín estudiada, sino con el proceso producido en las interacciones.

Es importante mencionar que para los casos donde ocurre la disociación de N_2O la frecuencia de vibración más importante corresponde a la del enlace N–N con valores que están entre 2280 y 2230 cm^{-1} , estas frecuencias también se acercan al valor experimental mencionado anteriormente (2359 cm^{-1}).

4.5.2 Interacciones de N₂O con el cúmulo Rh₆⁺ prismático

Como la geometría Rh₆⁺ prisma se encuentra degenerada con el estado fundamental de este cúmulo es necesario realizar las correspondientes aproximaciones. Los resultados se presentan en la tabla 12, donde lo que se observa es que el número de casos con disociación de N₂O disminuye drásticamente, al igual que en el octaedro con carga +1. En el prisma Rh₆ neutro existía un mayor número de posibilidades para disociar N₂O. En la tabla 12, se observa solo dos casos donde ocurre la ruptura del enlace N–O, ambos ocurren para la aproximación (n), cuando la molécula de N₂O está orientada paralela a un enlace Rh–Rh de la cara triangular, con multiplicidades 2 y 4.

Tabla 12. Energías de interacción (E_{ads}) de las diferentes multiplicidades de espín (M), para las aproximaciones de N₂O sobre la partícula de Rh₆⁺ (geometría prismática).

Descripción de la aproximación	Geometría inicial	Geometría final	E _{ads} (kcal/mol)				
			M=2	M=4	M=6	M=8	M=10
(k) On top por el átomo de N terminal			-21.61 Quimisorción	-19.30 Quimisorción	-19.86 Quimisorción	-20.16 Quimisorción	-18.52 Quimisorción
(l) On top por el átomo de O			-10.04 Quimisorción	-7.76 Fisorción	-8.61 Fisorción	-8.76 Fisorción	-7.51 Fisorción
(m) Paralelo a un enlace Rh–Rh de una cara rectangular			-21.99 Quimisorción	-19.93 Quimisorción	-19.85 Quimisorción	-19.78 Quimisorción	-25.52 Quimisorción
(n) Paralelo a un enlace Rh–Rh de una cara triangular			-74.71 Disociación	-69.21 Disociación			
					-19.84 Quimisorción	-20.16 Quimisorción	-18.52 Quimisorción

(o) Paralelo por la mitad de una cara rectangular			-21.40 Quimisorción	-19.83 Quimisorción	-19.920 Quimisorción		
						-5.81 Quimisorción	-1.68 Quimisorción
(p) Paralelo por la bisectriz a una cara triangular. N terminal cercano a un enlace Rh–Rh			-10.610 Quimisorción	-7.92 Fisorción	-8.62 Fisorción	-8.83 Fisorción	-7.48 Fisorción
(q) Paralelo por la bisectriz a una cara triangular. O terminal cercano a un enlace Rh–Rh			-21.61 Quimisorción	-19.30 Quimisorción	-19.84 Quimisorción	-20.16 Quimisorción	-18.52 Quimisorción

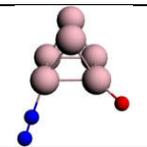
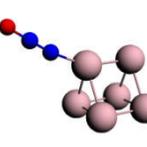
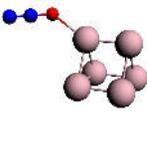
Las aproximaciones (k) y (l) muestran la misma tendencia que el prisma Rh_6 neutro, esto es, si el óxido nitroso se aproxima por el lado del nitrógeno de manera on-top entonces se obtiene una quimisorción, formando el enlace Rh–N con una energía de disociación que se encuentra alrededor de 20 kcal/mol. Si se aproxima por el lado del oxígeno, entonces se forma el enlace Rh–O con una energía de interacción menor o igual a 10 kcal/mol.

En el caso del prisma triangular neutro resultaron favorables las aproximaciones (m), (n), (o), (p) y (q), que corresponden a acercamientos hacia caras y enlaces del cúmulo, en el catión Rh_6^+ notamos que no ocurre esto, la aproximación hacia enlaces y caras conducen a procesos de quimisorción (m, n, o y q) o fisorción (p), lo cual indica que la carga está completamente relacionada con la reactividad del cúmulo.

Para las configuraciones finales colocadas en la tabla 13, se observa que el prisma Rh_6^+ también sufre cambios mínimos en sus distancias de enlace Rh–Rh, pero el promedio de las distancias de este enlace prácticamente no cambia en ninguno de los tres procesos. Las distancias obtenidas cuando solo se adsorbe la molécula de N_2O son semejantes a las distancias de la molécula libre. Las distancias Rh–N, Rh–O son equivalentes a las obtenidas en el caso del prisma y octaedro Rh_6 neutro.

Las frecuencias de vibración para los casos donde se rompió el enlace N–O tienen valores de 2195.19 cm^{-1} y 2213.47 cm^{-1} para la multiplicidad 2 y 4 respectivamente. Esta frecuencia está asociada a la vibración del enlace N–N.

Tabla 13. Distancias de enlaces representativos para 3 casos distintos en las multiplicidades estudiadas para la geometría prismática de Rh_6^+ . (d) representa la distancia promedio de enlace entre los distintos átomos, Δd es el cambio de la distancia Rh-Rh, respecto al cúmulo antes y después de la reacción.

Configuración final	M	d (Å) Rh-Rh promedio	d (Å) Rh-Rh menor	d (Å) Rh-Rh mayor	Δd (Å) Rh-Rh	d (Å) Rh-N	d (Å) Rh-O	d (Å) N-N	d (Å) N-O
	2	2.42	2.36	2.46	0.00	1.98	1.70	1.12	---
	4	2.42	2.35	2.49	0.00	2.00	1.70	1.11	---
	2	2.42	2.34	2.47	0.00	2.02	---	1.14	1.18
	4	2.42	2.33	2.47	0.00	2.02	---	1.15	1.18
	6	2.43	2.34	2.50	0.01	2.03	---	1.14	1.18
	8	2.44	2.39	2.55	0.00	2.03	---	1.14	1.18
	10	2.46	2.41	2.51	0.00	2.03	---	1.14	1.18
	2	2.42	2.34	2.47	0.00	---	1.13	1.21	2.27
	4	2.41	2.35	2.46	0.01	---	2.30	1.13	1.21
	6	2.43	2.34	2.49	0.01	---	2.27	1.13	1.21
	8	2.44	2.40	2.53	0.00	---	2.27	1.13	1.21
	10	2.46	2.40	2.50	0.00	---	2.29	1.13	1.21

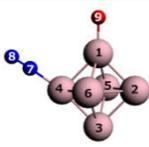
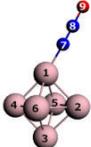
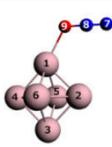
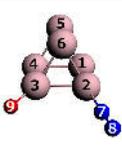
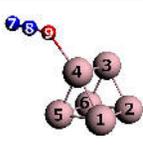
4.5.3 Análisis de población de Hirshfeld para Rh_6^+

Si al cúmulo Rh_6 se le remueve un electrón, se observa que la reactividad del cúmulo con respecto a la disociación de N_2O se ve afectada radicalmente, esto fortalece la idea de que para romper el enlace N–O se requiere transferir suficiente carga a la molécula de N_2O . Como se mencionó arriba, cada átomo de Rh en el cúmulo Rh_6^+ , tanto para el prisma como para el octaedro tienen una carga de +0.17 e, esto indica que los átomos están deficientes de carga, por lo tanto no se beneficia la reducción de N_2O .

La distribución de carga es semejante para todas las multiplicidades de espín estudiadas, depende principalmente de la configuración final obtenida. La tabla 14 muestra el análisis

de población de Hirshfeld solo para las tres configuraciones finales más relevantes en ambas geometrías. Para la geometría octaédrica Rh_6^+ se colocan los resultados correspondientes a $M = 10$, debido a que el estado fundamental con $M = 8$ no disocia la molécula de N_2O . En el caso del prisma triangular las cargas corresponden a la multiplicidad 4.

Tabla 14. Análisis de la distribución de carga para tres casos, para el sistema Rh_6^+ con geometría octaédrica y prismática, $M = 10$ y $M = 4$ respectivamente.

Análisis de Población de Hirshfeld (e)						
Átomo						
Rh(1)	0.19	0.08	0.10	0.18	0.16	0.14
Rh(2)	0.20	0.15	0.14	0.11	0.16	0.15
Rh(3)	0.18	0.16	0.17	0.24	0.15	0.15
Rh(4)	0.13	0.16	0.15	0.19	0.09	0.11
Rh(5)	0.20	0.16	0.15	0.19	0.16	0.14
Rh(6)	0.20	0.15	0.14	0.19	0.16	0.14
N(7)	0.03	-0.06	0.02	0.02	-0.07	0.02
N(8)	0.08	0.23	0.23	0.07	0.23	0.22
O(9)	-0.21	-0.03	-0.07	-0.19	-0.04	-0.07
$\Delta q(Rh_6^+)$	0.10	-0.11	-0.16	0.10	-0.12	-0.17

Se observa en la tabla 14 es que cuando ocurre la disociación de N_2O sobre ambas geometrías, el átomo de Rh que cede mayor cantidad de carga es el que encuentra enlazado con el átomo de O, mientras que el átomo de Rh donde se encuentra ligado el N recibe carga. Esta situación es diferente a lo ocurrido en el cúmulo neutro, pues el cúmulo neutro en general donaba carga a ambos átomos N y O. Por lo tanto, lo que ocurre para el Rh_6^+ es que la molécula de N_2O se aproxima hacia el cúmulo y el átomo de N comienza a ceder carga al a uno de los átomos de Rh, esto provoca que los átomos vecinos también comiencen a recibir carga, entonces uno de los átomos de Rh vecino y cercano a el átomo de oxígeno puede ceder esta carga para la ruptura del enlace N–O, la cantidad de carga que al final cede el cúmulo hacia la molécula de N_2O termina siendo de 0.1 e, que es una tercera parte de lo que se transfirió en el cúmulo neutro.

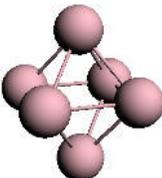
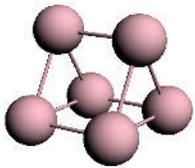
Cuando solo se adsorbe la molécula de N₂O sobre uno de los átomos de Rh en el cúmulo, el cúmulo Rh₆⁺ recibe carga por parte de la molécula de N₂O; cuando se forma el enlace Rh–O recibe 0.16 e y si resulta el enlace Rh–N la carga que recibe el cúmulo es 0.11 e, esto ocurre en ambas geometrías, los valores de carga son similares.

4.6 Optimización del cúmulo Rh₆⁻

El efecto de la carga sobre el cúmulo en el caso de catión no resultó favorable para la disociación de N₂O. En esta sección se llevará a cabo la misma metodología utilizada en los casos anteriores para el anión Rh₆⁻, con el fin de comprobar que de los tres cúmulos es el más reactivo.

El cúmulo Rh₆⁻ con geometría octaédrica continua siendo la estructura más baja en energía, pero la geometría prisma se encuentra por encima del estado fundamental por unas cuantas kcal/mol, lo que lleva a seguir utilizando ambas geometrías.

Tabla 15. Caracterización de isómeros Rh₆⁻. Se indica la multiplicidad de espín (M), energía de enlace (E_b), energías relativas (ΔE_b), distancia promedio Rh–Rh (d) y frecuencias de vibración de máxima intensidad (ν).

Geometría	M	E _b (kcal/mol)	ΔE _b (kcal/mol)	d (Å)	ν (cm ⁻¹)
	2	-607.19	10.62	2.50	224.87
	4	-600.25	17.56	2.51	218.36
	6	-604.40	13.41	2.52	240.94
	8	-613.04	4.77	2.54	226.90
	10	-615.22	2.59	2.53	235.95
	12	-617.81	0.00	2.51	235.42
	2	-610.22	7.59	2.43	249.70
	4	-611.07	6.74	2.42	246.93
	6	-612.93	4.88	2.41	261.11
	8	-614.55	3.26	2.42	252.43
	10	-614.52	3.29	2.44	253.64
	12	-613.52	4.29	2.45	228.75

En la tabla 15, se muestran los parámetros obtenidos después de optimizar el cúmulo Rh_6^- . Se observa que para este cúmulo hay dos estados degenerados con geometría octaédrica. El estado fundamental tiene multiplicidad 12, y por encima se encuentra el estado de multiplicidad 10 ($\Delta E_b=2.59$ kcal/mol). Los dos primeros estados excitados pertenecen al Rh_6^- prismático de multiplicidad 8 y 10, las diferencias de energía respecto al fundamental son 3.26 kcal/mol y 3.29 kcal/mol respectivamente.

Torres *et al.* [20] obtienen resultados contradictorio a este estudio, en su estudio el prisma con multiplicidad 8 corresponde al estado fundamental de Rh_6^- , encontrando al octaedro de multiplicidad 12 ($\Delta E_b=3.46$ kcal/mol) como un estado excitado.

Al igual que en el caso de Rh_6^+ las distancias de enlace promedio Rh–Rh son mayores en el octaedro que en el prisma.

4.6.1 Aproximaciones de N_2O hacia el cúmulo Rh_6^- octaédrico

El cúmulo de Rh_6^- conserva la simetría O_h del sistema neutro, lo que significa que la carga y densidad de espín están distribuidos de manera uniforme. Cada átomo de Rh posee -0.17 e de carga sin importar la multiplicidad de espín estudiada. Con respecto a la densidad de espín, esta si se ve afectada por la multiplicidad de espín teniendo los siguientes valores: 0.00, 0.33, 0.67, 1.00, 1.33 y 1.67 por átomo para $M = 2, 4, 6, 8, 10$ y 12 respectivamente.

El hecho de que la molécula de N_2O requiera suficiente carga para romper el enlace N–O, conduce a que el cúmulo Rh_6^- sea el mejor catalizador para esta reacción en este estudio, porque el número de disociaciones obtenidas se incrementó de manera favorable utilizando este cúmulo.

Tabla 16. Energías de interacción (E_{ads}) de las diferentes multiplicidades de espín (M), para la interacción de N_2O con la partícula de Rh_6^- (geometría octaédrica). Aproximaciones hacia átomos y enlaces Rh–Rh.

Descripción de la aproximación	Geometría inicial	Geometría final	E_{ads} (kcal/mol)					
			M=2	M=4	M=6	M=8	M=10	M=12
(a) On top por el átomo de N terminal			-35.15 Quimisorción	-40.88 Quimisorción	-38.27 Quimisorción	-31.69 Quimisorción	-27.98 Quimisorción	
								-25.30 Quimisorción
(b) On top por el átomo de O terminal			-109.33 Disociación	-115.73 Disociación	-114.29 Disociación	-101.09 Disociación	-96.55 Disociación	
								-62.39 Disociación
(c) Paralelo a un enlace Rh–Rh			-109.33 Disociación	-115.74 Disociación	-111.35 Disociación	-100.45 Disociación	-93.65 Disociación	-81.59 Disociación
(e) Perpendicular a un enlace Rh–Rh por el átomo de O			-96.89 Disociación	-99.93 Disociación		-92.89 Disociación		
					-78.45 Disociación			
							-7.03 Fisorción	
								-25.3 Quimisorción
(f) Perpendicular y cortando el enlace Rh – Rh.			-46.93 Quimisorción	-52.88 Quimisorción	-50.01 Quimisorción	-40.34 Quimisorción	-38.38 Quimisorción	-25.29 Quimisorción

En la tabla 16 y 17 se muestran las aproximaciones empleadas para el cúmulo Rh_6^- desde multiplicidad 2 hasta multiplicidad 12. Al contrario de los resultados obtenidos para el catión, este ion es capaz de disociar la molécula de N_2O en prácticamente en casi todos los casos estudiados. Como era de esperarse la ruptura del enlace N–O ocurre en la aproximación (c), (h) e (i), donde el N_2O se acerca paralelo a un enlace o a una cara del octaedro. En la aproximación (a) se presenta adsorción por el lado del nitrógeno, quedando la molécula de N_2O con un ángulo que está entre 135° y 145° para las multiplicidades 2, 4, 6, 8 y 10, en la multiplicidad 12 la molécula de N_2O tiene un ángulo de 178° . En los sistemas anteriores, Rh_6 y Rh_6^+ , cuando la molécula estaba adsorbida por el lado del N, el ángulo era 179° y 180° para todas las multiplicidades donde ocurría este proceso. Lo que indica que el anión está ejerciendo una mayor fuerza de atracción sobre el N_2O , esto también se refleja en la energía de interacción, que está alrededor de 30 y 40 kcal/mol.

La aproximación (f) conduce sólo a casos de quimisorción, quedando enlazado el N_2O en forma de silla y con una energía de interacción mayor a las obtenidas en la interacción (a). El ángulo de N_2O es aproximadamente 127° en todas las multiplicidades de espín para esta configuración final.

Algo importante de mencionar de la tabla 16, es que la aproximación (b), donde el N_2O entra por el átomo de oxígeno, ocurre la disociación en todas las multiplicidades estudiadas, esto no pasaba en el caso neutro ni mucho menos en el catión, donde solo existía una interacción débil Rh–O. En los casos donde disocia el enlace N–O, la energía de interacción es mucho mayor en este cúmulo, se encuentra alrededor de 100 kcal/mol dependiendo de la multiplicidad de espín. Algo notable en esta misma aproximación sucede en la multiplicidad 12, que corresponde al estado fundamental, la molécula de N_2O , no solo produce la disociación del enlace N–O, sino que se libera el N_2 , que es el producto deseado, dejando adsorbido el átomo de O sobre el cúmulo (Rh_6O^-), este es el mayor logro de este estudio. La aproximación (e) donde el N_2O va dirigido hacia un enlace muestra tres resultados favorables para la disociación. Aquí el oxígeno queda en forma de puente sobre

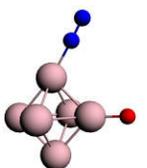
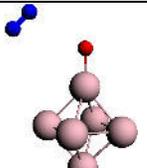
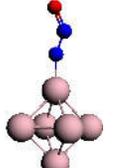
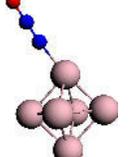
dos Rh, lo que hace que la energía de interacción sea un poco menor a la de los casos donde la molécula disocia sobre un enlace o una cara del cúmulo.

Tabla 17. Aproximaciones de N₂O sobre las caras del cúmulo Rh₆⁻ (octaedro). Se presentan energías de interacción (E_{ads}) para las diferentes multiplicidades de espín (M).

Descripción de la aproximación	Geometría inicial	Geometría final	E _{ads} (kcal/mol)					
			M=2	M=4	M=6	M=8	M=10	M=12
(h) Paralelo y bisectando a una cara. O cercano a un enlace Rh–Rh			-109.51 Disociación		-111.89 Disociación	-98.6 Disociación	-94.22 Disociación	-78.7 Disociación
					-99.93 Quimisorción			
(i) Paralelo y bisectando a una cara. N terminal cercano a un enlace Rh–Rh			-109.33 Disociación	-115.97 Disociación	-113.81 Disociación	-102.16 Disociación		-81.59 Disociación
							-26.36 Quimisorción	
(j) Paralelo por la mitad de una cara.				-115.71 Disociación			-94.22 Disociación	-81.59 Disociación
						-104.74 Disociación		
			-46.93 Quimisorción			-40.34 Quimisorción		
(r) Perpendicular a una cara, por el átomo de O			-109.51 Disociación	-115.73 Disociación				
						-86.41 Disociación		
					-38.11 Quimisorción		-28.56 Quimisorción	-25.30 Quimisorción

En la tabla 17 se incluye una nueva aproximación (r), en la cual el N₂O se dirige perpendicular a una cara del cúmulo por el átomo de O, obteniéndose también tres disociaciones en las multiplicidades 2, 4 y 8. En el caso neutro la aproximación (j) conduce solo a quimisorciones, mientras que en las aproximaciones de Rh₆⁻, esta aproximación lleva a cuatro disociaciones de las seis multiplicidades estudiadas. De las aproximaciones realizadas en las tablas 16 y 17 se puede concluir que el cúmulo Rh₆⁻ resulta ser más reactivo que los sistemas estudiados en las secciones anteriores.

Tabla 18. Distancias de enlaces representativos para diferentes configuraciones finales en distintas multiplicidades para la geometría octaédrica Rh₆⁻. (d) representa la distancia promedio de enlace entre los distintos átomos, Δd es el cambio de la distancia Rh-Rh, respecto al cúmulo antes y después de la reacción.

Configuración final	M	d (Å) Rh-Rh promedio	d (Å) Rh-Rh menor	d (Å) Rh-Rh mayor	Δd (Å) Rh-Rh	d (Å) Rh-N	d (Å) Rh-O	d (Å) N-N	d (Å) N-O
	2	2.52	2.48	2.60	0.02	1.90	1.73	1.14	---
	4	2.53	2.46	2.64	0.02	1.89	1.73	1.14	---
	6	2.53	2.47	2.70	0.01	1.89	1.73	1.14	---
	8	2.54	2.49	2.70	0.00	1.91	1.74	1.14	---
	10	2.56	2.47	2.62	0.03	1.90	1.75	1.14	---
	12	2.55	2.51	2.60	0.04	1.93	1.76	1.13	---
	12	2.55	2.51	2.62	0.04	---	1.75	1.10	---
	2	2.52	2.49	2.57	0.02	1.86	---	1.20	1.26
	4	2.53	2.46	2.65	0.02	1.86	---	1.20	1.26
	6	2.54	2.51	2.62	0.02	1.85	---	1.21	1.26
	8	2.53	2.50	2.62	0.01	1.86	---	1.21	1.26
	10	2.53	2.51	2.57	0.00	1.89	---	1.19	1.25
	12	2.55	2.49	2.62	0.04	1.92	---	1.15	1.22

Se observa de la tabla 18, que el cúmulo con carga (-) no se ve afectado después de la interacción con N₂O, algunos enlaces Rh-Rh se alargan pero la distancia promedio se mantiene. Esto mismo ocurre en el sistema neutro y con carga (+).

En la tabla 18 se muestran algunas configuraciones finales, donde se observa que si ocurre la adsorción por el lado del N, la molécula de N₂O se curva, disminuyendo su ángulo y aumentando las distancias N–N y N–O con respecto a las de la molécula aislada (ver tabla 2). Para la multiplicidad 12 no se observa un cambio significativo en la distancia Rh–N con respecto a los otros casos presentados, las distancias N–N y N–O incrementan solo 0.01 y 0.03 respectivamente con respecto a la molécula aislada.

En el caso de las disociaciones se observa que la distancia N–N para el primer caso presentado, en todas sus multiplicidades de espín es 1.14 Å que corresponde con el valor del enlace N–N en la molécula aislada. Cuando ocurre disociación y liberación de la molécula N₂, la distancia de enlace N–N es 1.10 Å, valor que coincide con el determinado experimentalmente para esta molécula 1.098 Å [62]. La frecuencia de vibración calculada para este enlace es de 2337 cm⁻¹, este valor es muy cercano al valor experimental ya mencionado antes (2359 cm⁻¹).

Se puede afirmar que las distancias de enlace después de la interacción son prácticamente independientes de la multiplicidad de espín, están asociadas a la configuración final.

4.6.2 Aproximaciones de N₂O hacia el cúmulo Rh₆⁻ prismático

De la misma manera que ocurre con la geometría octaédrica, el prisma triangular Rh₆⁻ conserva su simetría D₃, lo que indica que la distribución de carga y densidad de espín será la misma que se mencionó para la geometría octaédrica. Cada átomo de Rh en el prisma tendrá -0.17 e de carga, independientemente de su multiplicidad de espín.

Las tablas 19 y 20 muestran las aproximaciones de N₂O sobre el cúmulo Rh₆⁻ con geometría de prisma triangular. Al igual que se observó con el anión de geometría octaédrica, el número de casos donde ocurre la disociación es mayor para los cúmulos cargados negativamente.

De nueva cuenta, la aproximación del átomo de nitrógeno sobre un átomo de Rh, conduce sólo a quimisorción, en todas las multiplicidades estudiadas, en este caso se libera una energía análoga a la que se liberaba en el caso del Rh₆ neutro. Para la multiplicidad 10 y 12

el ángulo de la molécula de N₂O no se ve afectado por la adsorción, mientras que para el resto de las multiplicidades, el N₂O se curva con un ángulo alrededor de 140°.

Tabla 19. Energías de interacción (E_{ads}) de las diferentes multiplicidades de espín (M), para las aproximaciones de N₂O sobre la partícula de Rh₆⁻ (prisma triangular). Aproximaciones hacia átomos y enlaces Rh–Rh.

Descripción de la aproximación	Geometría inicial	Geometría final	E_{ads} (kcal/mol)					
			M=2	M=4	M=6	M=8	M=10	M=12
(k) On top por el átomo de N terminal			-28.98 Quimisorción	-29.12 Quimisorción	-28.64 Quimisorción	-26.87 Quimisorción		
							-25.84 Quimisorción	-22.90 Quimisorción
(l) On top por el átomo de O			-98.83 Disociación	-100.02 Disociación	-99.06 Disociación	-92.56 Disociación	-88.51 Disociación	
								-3.90 Fisisorción
(m) Paralelo a un enlace Rh–Rh de una cara rectangular			-99.46 Disociación	-101.48 Disociación	-101.72 Disociación	-96.49 Disociación	-86.02 Disociación	---
(n) Paralelo a un enlace Rh–Rh de una cara triangular			-98.81 Disociación	-101.91 Disociación	-99.06 Disociación	-92.56 Disociación	-88.51 Disociación	
								-33.36 Quimisorción

La aproximación (l) conduce a casos de disociación de la molécula N₂O, liberando una energía mayor que en el caso del prisma neutro, pero menor a la liberada en el Rh₆⁻ octaédrico. En esta aproximación para M =12 no logra romperse el enlace N–O y sólo ocurre el proceso de fisisorción, a semejanza del caso neutro.

Tabla 20. Aproximaciones de N₂O sobre las caras del cúmulo Rh₆⁻ (prisma triangular). Se presentan energías de interacción (E_{ads}) para las diferentes multiplicidades de espín (M).

Descripción de la aproximación	Geometría inicial	Geometría final	E _{ads} (kcal/mol)					
			M=2	M=4	M=6	M=8	M=10	M=12
(o) Paralelo por la mitad de una cara rectangular			-25.01 Quimisorción			-27.04 Quimisorción	-24.86 Quimisorción	
				-85.22 Disociación				
					-88.53 Disociación			
								-58.55 Disociación
(p) Paralelo por la bisectriz a una cara triangular. N terminal cercano a un enlace Rh–Rh			-98.82 Disociación	-100.02 Disociación	-99.06 Disociación	-92.56 Disociación	-88.51 Disociación	
								-33.36 Quimisorción
(q) Paralelo por la bisectriz a una cara triangular. O terminal cercano a un enlace Rh–Rh			-98.50 Disociación	-100.02 Disociación			-88.51 Disociación	
					-84.99 Disociación	-84.20 Disociación		
								-33.36 Quimisorción
(s) Perpendicular a una cara, por el átomo de O			-88.36 Disociación	-86.39 Disociación	84.90 Disociación		---	
						-44.00 Disociación		
								-22.9 Quimisorción

Nuevamente caras y enlaces resultan ser los sitios más activos para la disociación, según se observa en las tablas 19 y 20. Hay que notar que en la aproximación (o) de la tabla 20 se consigue romper el enlace N–O, pero esto conlleva a la deformación del cúmulo para las multiplicidades $M=4$ y 6 . Para las multiplicidades $2, 8, 10$ y 12 se consigue la disociación de N_2O sin afectar la geometría del cúmulo.

En la tabla 20 se adiciona una nueva aproximación (s), dirigiendo el N_2O perpendicular a una cara triangular del prisma Rh_6^- por el átomo de O, la configuración final con multiplicidad 8 muestra que ocurre la ruptura del enlace N–O y también N_2 es liberado, tal como sucedió en la geometría octaédrica. Para las multiplicidades $2, 4$ y 6 , ocurre también la disociación de N_2O , se observa que el átomo de O queda en puente sobre dos átomos de Rh, esto hace que la energía de interacción sea menor a la energía de los casos (l), (m) y (n). En general hay un mayor número de casos donde se consigue disociar la molécula de N_2O .

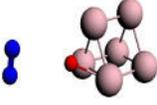
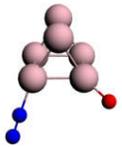
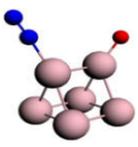
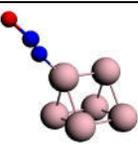
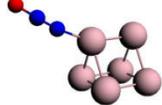
Las distancias de algunas de las interacciones se presentan en la tabla 21, se observa una situación similar a los casos ya discutidos. Las distancias no se ven afectadas por la multiplicidad. En todos los casos se observa que la distancia promedio de enlace Rh–Rh se mantienen después de interactuar con el óxido nitroso.

En los casos donde solo se adsorbe la molécula N_2O por el átomo N, las distancias N–O y N–N aumentan con respecto a la molécula aislada; para las multiplicidades 10 y 12 , este aumento es menor que para el resto de los casos.

Cuando ocurre disociación quedando N_2 adsorbido el enlace N–N es alrededor de 1.13 \AA , pero si llega a liberarse la molécula de N_2 , entonces esta distancia de enlace disminuye a 1.10 \AA , este resultado coincide con el obtenido en el caso del octaedro y con el resultado experimental.

Para la molécula de N_2 libre, la frecuencia de vibración calculada es 2345 cm^{-1} , que está a solo 14 unidades por debajo del valor experimental (2359 cm^{-1}).

Tabla 21. Distancias de enlaces representativos para diferentes configuraciones finales en distintas multiplicidades para la geometría octaédrica Rh_6^- . (d) representa la distancia promedio de enlace entre los distintos átomos, Δd es el cambio de la distancia Rh-Rh, respecto al cúmulo antes y después de la reacción.

Configuración final	M	d (Å) Rh-Rh promedio	d (Å) Rh-Rh Menor	d (Å) Rh-Rh mayor	Δd (Å) Rh-Rh	d (Å) Rh-N	d (Å) Rh-O	d (Å) N-N	d (Å) N-O
	8	2.44	2.37	2.50	0.02	---	2.07 2.07	1.10	---
	2	2.43	2.35	2.52	0.00	1.91	1.74	1.14	---
	4	2.43	2.36	2.50	0.01	1.90	1.74	1.14	---
	6	2.43	2.35	2.52	0.02	1.92	1.74	1.13	---
	8	2.45	2.35	2.58	0.03	1.91	1.74	1.13	---
	10	2.46	2.36	2.62	0.02	1.92	1.75	1.13	---
	2	2.43	2.35	2.52	0.00	1.92	1.74	1.13	---
	4	2.43	2.36	2.52	0.01	1.92	1.73	1.13	---
	6	2.43	2.36	2.53	0.02	1.92	1.73	1.13	---
	8	2.45	2.40	2.57	0.03	1.91	1.73	1.13	---
	10	2.46	2.39	2.57	0.02	1.91	1.75	1.13	---
	2	2.42	2.35	2.49	0.01	1.87	---	1.22	1.25
	4	2.42	2.35	2.49	0.00	1.88	---	1.20	1.25
	6	2.43	2.35	2.51	0.02	1.86	---	1.21	1.26
	8	2.44	2.39	2.49	0.02	1.89	---	1.19	1.25
	10	2.45	2.40	2.56	0.01	1.94	---	1.15	2.45
	12	2.46	2.39	2.55	0.01	1.94	---	1.15	2.46

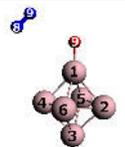
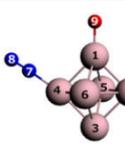
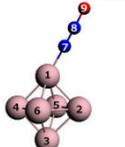
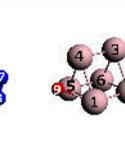
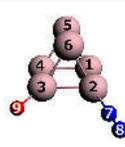
4.6.3 Análisis de población de Hirshfeld para Rh_6^-

Como en los casos anteriores, es importante discutir sobre la distribución de carga en los cúmulos Rh_6^- para ambas geometrías después de la interacción con N_2O . Como ya se mencionó cada átomo de Rh en el cúmulo, no ligado al oxígeno, tiene una pequeña carga negativa, lo que hace que el Rh_6^- sea más reactivo que los cúmulos Rh_6 y Rh_6^+ para esta reacción.

La distribución de carga está asociada a la configuración final obtenida, más que a la multiplicidad de espín, por esta razón la tabla 22 solo presenta algunas geometrías

representativas para la multiplicidad 12, en el caso del octaedro y para la multiplicidad 8 para el prisma. Las multiplicidades elegidas son las más bajas en energía para cada geometría.

Tabla 22. Análisis de la distribución de carga para tres casos, para el sistema Rh_6^- con geometría octaédrica y prismática, $M = 12$ y $M = 8$ respectivamente.

Análisis de Población de Hirshfeld (e)						
Átomo						
Rh(1)	0.02	0.03	-0.10	-0.07	-0.14	-0.15
Rh(2)	-0.09	-0.08	-0.15	-0.15	-0.06	-0.12
Rh(3)	-0.16	-0.10	-0.14	-0.15	0.06	-0.15
Rh(4)	-0.09	-0.05	-0.15	-0.07	-0.12	-0.16
Rh(5)	-0.15	-0.10	-0.12	-0.07	-0.13	-0.10
Rh(6)	-0.14	-0.13	-0.16	-0.15	-0.09	-0.14
N(7)	-0.02	-0.05	-0.10	-0.01	-0.04	-0.10
N(8)	-0.01	-0.12	0.13	-0.01	-0.12	0.13
O(9)	-0.37	-0.38	-0.21	-0.33	-0.35	-0.21
$\Delta q(Rh_6^-)$	0.40	0.56	0.18	0.35	0.51	0.24

Cuando la molécula de N_2O disocia y libera a N_2 al reaccionar con el octaedro Rh_6^- , se observa que el cúmulo de Rh dona 0.37 e de carga hacia el átomo de O, mientras que la molécula de N_2 es liberada con una ligera carga negativa de -0.03 e. Es claro que los átomos de Rh cedieron suficiente carga para romper el enlace N–O y liberar la molécula de nitrógeno. El átomo de Rh donde queda enlazado el O, queda deficiente en carga, pues es el principal donador de carga en el proceso. El átomo más alejado del sitio de adsorción del O termina con una carga de -0.16 , lo que indica que prácticamente no contribuye. Para el caso donde ocurre sólo la disociación, se observa que el cúmulo transfiere una carga de 0.56 e hacia los átomos O y N, quedando el átomo de oxígeno con una carga de -0.38 e, ambos nitrógenos quedan también con carga negativa, el N que esta enlazado al átomo de Rh tiene menor carga negativa (-0.05 e). Los átomos de Rh que más contribuyen al proceso son los que forman enlaces Rh–O y Rh–N, el resto de los átomos de Rh también contribuye con un poco de carga. La situación donde solo se observa la adsorción de N_2O por el lado del nitrógeno es análoga a lo que sucede para el cúmulo Rh_6 neutro. La cantidad de carga que cede el cúmulo Rh_6^- es 0.18 e para $M = 12$, mientras que para el resto de las

multiplicidades es alrededor de 0.35 e, debido a que en estas multiplicidades la molécula de N_2O se curva, disminuyendo su ángulo (ver tabla 16).

Las tres columnas finales de la tabla 22 muestran algunas situaciones del prisma triangular Rh_6^- . Para el caso donde el N_2 es liberado la carga cedida del cúmulo hacia los átomos de O y N es de 0.35 e, quedando el átomo de oxígeno con carga -0.33 e y la molécula de N_2 con -0.02 . Los átomos Rh (1), Rh (4) y Rh (5) ceden la misma cantidad de carga al átomo de O, mientras que el resto prácticamente no contribuye al proceso. Cuando solo ocurre la disociación el cúmulo Rh_6^- cede alrededor de 0.51 e, esta carga proviene en mayor proporción de los átomos de Rh donde se encuentran unidos los átomos de O y N. Los átomos que se encuentran en la cara triangular donde no ocurrió el proceso ceden muy poca carga. Donde ocurre adsorción por el lado del nitrógeno se observa una distribución de cargas similar a las encontradas para el caso del octaedro, todos los átomos de Rh contribuyen muy poco, pero el átomo Rh (5) que es vecino al átomo donde esta enlazada la molécula de N_2O es el que cede mayor cantidad de carga.

Como se mencionó antes, para romper el enlace N–O en la molécula N_2 es necesario transferir suficiente carga, debido a este hecho el cúmulo Rh_6^- resulto ser el más efectivo para la disociación de N_2O porque tiene una mayor cantidad de carga en sus átomos. Aunque no solo se requiere carga suficiente, sino también orientar de manera adecuada la molécula de N_2O frente al cúmulo para lograr la ruptura del enlace N–O.

Capítulo V

Conclusiones

El método teórico de química cuántica PBE/ZORA es adecuado para el estudio de la reacción $\text{Rh}_6^{0,\pm} + \text{N}_2\text{O}$ porque describe muy bien la reacción, en acuerdo con los escasos resultados experimentales que aparecen en la literatura y con estudios teóricos sobre superficies.

Las geometrías correspondientes a los estados más bajos en energía de Rh_6 resultaron ser, el octaedro y el prisma triangular, ambos con $M = 7$. Estos isómeros están cuasi-degenerados, este resultado concuerda con otros resultados teóricos, así como también con los resultados experimentales para Rh_6 . Las estructuras octaédrica y prismática conducen a la disociación de N_2O , rompiendo el enlace $\text{N}_2\text{--O}$ en ciertos acercamientos, en especial paralelos a enlaces y caras. El efecto cooperativo de los átomos de rodio es importante para esta ruptura, porque el camino más favorable para la ruptura se produce al aproximar en paralelo N_2O a un enlace Rh--Rh . Estos enlaces pertenecen a caras triangulares o rectangulares de las partículas Rh_6 . Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores para la reacción de disociación de NO con Rh_6 , en estudios experimentales y teóricos. Debe enfatizarse que los procesos de quimisorción disociativa, dejan por lo general los productos adsorbidos sobre los átomos de Rh_6 . Este resultado podría deberse a que se empleó la aproximación ZORA en su versión escalar, que no incluye el efecto relativista espín-orbita.

La ruptura del enlace N--N no se observó en ninguna de las aproximaciones empleadas para el cúmulo Rh_6 neutro. Las multiplicidades donde se observan más casos de ruptura en octaedro y prisma Rh_6 son 3, 5 y 7, especialmente con $M = 7$ (el estado fundamental de Rh_6), pero en la mayoría de los casos cuando la reducción de N_2O ocurre en los primeros estados excitados, se libera más energía.

Con respecto a Rh_6^+ se encuentra que la geometría correspondiente a su estado de menor energía corresponde a un octaedro de multiplicidad 8, pero también está degenerado con el prisma de multiplicidad 6, resultado que coincide con trabajos experimentales de otros autores. Con respecto a las aproximaciones de con las distintas multiplicidades de este cúmulo se observa que el número de casos donde se disocia la molécula de N_2O es mucho menor que en el cúmulo sin carga.

El cúmulo que tiene carga negativa resultó ser el más favorable. El estado de mínima energía de esta partícula tiene la misma geometría octaédrica que la partícula neutra y el catión, pero con una multiplicidad de espín de 12. Los valores altos de las multiplicidades pueden deberse también al tipo de aproximación escalar de ZORA que se empleó. También puede ser resultado de emplear geometrías con simetría muy alta que en una nanopartícula real cambia, experimentando deformaciones pasajeras que aquí no se consideraron. En este cúmulo además de los enlaces Rh–Rh y caras del cúmulo, también un solo átomo de Rh resulta reactivo para disociar la molécula de N_2O siempre y cuando N_2O se oriente hacia el átomo de Rh por el átomo de O. Esto significa que en el cúmulo Rh_6^- existen más sitios para la disociación del óxido nitroso. En este cúmulo además de la disociación de N_2O , también se obtuvo la desorción de la molécula N_2 en ambas geometrías (octaedro y prisma) de más baja energía, resultado que demuestra que cargas negativas locales activan al cúmulo. Este resultado no había sido informado antes en trabajos teóricos.

Este resultado corrobora la idea de que el N_2O necesita carga para romper el enlace N–O, por esta razón el anión resulta ser el más favorable. Tres son los factores para que ocurra disociación de la molécula de N_2O : Multiplicidad de espín, carga del cúmulo y el tipo de orientación de la molécula de N_2O hacia el cúmulo. Otros aspectos importantes de los resultados obtenidos que hay que notar son, a) que la geometría del cúmulo no se ve afectada por la interacción con N_2O (el cúmulo prácticamente no se deforma geoméricamente, permanece estable), esto hace que los cúmulos de Rh_6 estudiados sean adecuados para usarlos como catalizador. b) Las frecuencias de vibración obtenidas se encuentran en rangos, que corresponden al tipo de interacción: disociaciones, adsorciones por el átomo de N, adsorciones por el átomo de O, etc.

5.1. Perspectivas

En el presente trabajo fue posible la disociación de N_2O con el cúmulo Rh_6 neutro y con cargas, pero esta reacción aún no está completamente dilucidada, por lo que se proponen las siguientes alternativas para continuar con la investigación.

- Tomar en cuenta el efecto de Jahn-Teller para los cúmulos de Rh_6 y sus respectivos iones Rh_6^+ y Rh_6^- , distorsionar la simetría de los cúmulos ya obtenidos y observar el comportamiento de N_2O sobre estas nuevas estructuras.
- Analizar de manera más formal los fundamentos teóricos que llevan a la ruptura del enlace N–O en las reacciones catalizadas por cúmulos de Rh_6 , Rh_6^+ y Rh_6^- .
- Realizar algunos cambios en el método como emplear la aproximación ZORA no escalar y considerar el efecto de pequeñas variaciones de simetría.
- Dopar con un átomo de O el cúmulo de Rh_6 para determinar la reactividad de esta nueva partícula en la disociación de la molécula de N_2O .
- Estudiar el efecto de un soporte sobre la partícula Rh_6 para la disociación de N_2O . Caracterizando la superficie TiO_2 (101) anatasa con vacancias de oxígeno, para posteriormente hacer la reacción de $Rh_6^{0,\pm} + N_2O$ sobre este soporte.

Apéndices

Apéndice A. Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

A.1 Antecedentes

Los fundamentos teóricos de la mecánica cuántica fueron establecidos aproximadamente hace 90 años, gracias a la formulación propuesta por *Erwin Schrödinger*. Su teoría hizo posible, en principio, describir la estructura electrónica de los átomos y comprender cómo los electrones y los núcleos atómicos interactúan entre sí [63].

La ecuación propuesta por Schrödinger emplea una función de onda para describir el sistema y depende de las posiciones de los N electrones y M núcleos [64].

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (\text{A.1})$$

Donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano de energía, Ψ es la función de onda, \vec{r}_N son las posiciones de los electrones, \vec{R}_M las posiciones de los núcleos y E representa la energía total del sistema cuántico descrito.

La ecuación de Schrödinger puede simplificarse tomando en cuenta la diferencia que existe entre la masa de los núcleos atómicos y los electrones. Incluso el núcleo más ligero (^1H), pesa 1800 veces más que un electrón. Por lo tanto, los núcleos se mueven mucho más lento que los electrones. La consecuencia de esto, es que se puede considerar que los electrones se mueven alrededor de un campo de núcleos fijos. Esto es conocido como la aproximación de *Born-Oppenheimer*. Si los núcleos están fijos en el espacio y no se mueven, su energía cinética es cero y la energía potencial debido a la repulsión núcleo-núcleo es una constante. Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger puede reducirse a la siguiente expresión [64].

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{A.2})$$

La función de onda de muchos electrones $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ contiene una gran cantidad de información, incluso podría tener más de la que queremos usualmente. Esta función no es fácil de calcular porque el número de variables con respecto al número de elementos del sistema se incrementa rápidamente, además esta función no puede ser probada experimentalmente puesto que no es un observable [65].

Frecuentemente nos interesa obtener la energía total de un sistema, sean átomos o moléculas, es de gran importancia para describir la interacción de estos con otros sistemas. En lugar de intentar conocer la función de onda de un sistema, y a partir de ella obtener información de la estructura electrónica, es posible utilizar la densidad electrónica para obtener esa información, con la ventaja de que la densidad electrónica es una función que solo depende de 3 coordenadas espaciales, mientras que la función de onda depende de las coordenadas espaciales de las N partículas que componen el sistema. Además la densidad electrónica puede ser medida experimentalmente.

Los primeros intentos de utilizar la densidad electrónica en lugar de la función de onda para obtener información del sistema, fueron en 1927 en los trabajos de *Thomas-Fermi*, ellos proponen una expresión para la energía cinética basados en un modelo ficticio de densidad de electrones constante. Años más tarde, en 1951 *J.C. Slater* explota el modelo propuesto por Thomas-Fermi, añadiendo términos no locales a la densidad de electrones y tomando en cuenta la antisimetría de la función de onda. Otros esquemas propuestos para la determinación de la energía utilizando la densidad de electrones, fueron los modelos de *Hartree-Fock-Slater* y *Thomas-Fermi-Dirac*. El punto importante de todos estos trabajos es que expresan la energía como un funcional puro de la densidad electrónica [64].

A.2 Primer Teorema de Hohenberg y Kohn

En 1964 nació la Teoría de Funcionales de la Densidad tal como se conoce hoy en día, *Pierre Hohenberg* y *Walter Kohn* demostraron que la energía total de un sistema de N electrones es un funcional de su densidad electrónica [64].

La densidad electrónica se puede expresar en términos de la función de onda, tal como se observa en la ecuación A.3.

$$\rho(\vec{r})=N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (\text{A.3})$$

Estrictamente hablando $\rho(\vec{r})$ es la densidad de probabilidad, pero llamarla densidad electrónica es común en la práctica. La función $\rho(\vec{r})$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro de un elemento de volumen, con espín arbitrario, mientras los N-1 electrones tienen cualquier otra posición.

Esta función debe cumplir dos restricciones:

$$\rho(r) \geq 0 \quad (\text{A.4})$$

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$\int \rho(\vec{r}_i) d\vec{r}_i = N \quad (\text{A.6})$$

La densidad electrónica tiende a cero cuando la distancia r con respecto a los núcleos es muy grande. Al integrar la densidad sobre todo el espacio debe ser igual al número total de electrones que hay en el sistema [64].

El primer teorema se enuncia de la siguiente manera [66]:

Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental, esto es, cualquier observable puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.

Para demostrar este teorema, en primer lugar se demuestra que dada una densidad $\rho(r)$, el potencial externo $v(r)$ queda determinado excepto en una constante aditiva. De esta demostración al absurdo (para detalles de esta demostración ver ref [26]) se concluye que no puede haber dos potenciales externos $v_{ext}(r)$ que conduzcan a la misma densidad

electrónica del estado fundamental. En otras palabras la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 esta unívocamente relacionada con el potencial externo $v_{ext}(r)$.

Entonces dado que $\rho(r)$ determina el número total de electrones del sistema a partir de la ec. A.6 y también fija $v_{ext}(r)$, se establece que $\rho(r)$ determina el hamiltoniano (excepto en una constante aditiva) y la función de onda del estado fundamental, y por extensión todas las propiedades observables del estado fundamental, incluyendo la energía cinética de los electrones, la repulsión coulombica, etc. Así pues, hay una relación directa entre la densidad y la función de onda a través del potencial externo:

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow v(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi \quad (\text{A.7})$$

$$\rho(\vec{r}) \Leftrightarrow v(\vec{r}) \quad (\text{A.8})$$

En particular $E = E[\rho]$. Para los casos en que este teorema se cumple tenemos que:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{A.9})$$

$T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$ son funcionales universales, dado que no dependen del potencial externo. El primer término $T[\rho]$ corresponde a la energía cinética de los electrones, $V_{Ne}[\rho]$ está relacionado con la energía de interacción de la densidad electrónica con los núcleos, por último se tiene la energía de interacción electrón-electrón $V_{ee}[\rho]$.

A.3 Segundo Teorema de Hohenberg y Kohn

Para establecer que el funcional de la densidad $E[\rho]$ da el valor de la energía más baja, el segundo teorema proporciona el principio variacional para $E[\rho]$. Se enuncia de la siguiente forma [66]:

La densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental.

O bien, para una densidad de prueba $\tilde{\rho}(\vec{r})$, que sea v-representable y N-representable se cumple que:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}(\vec{r})] \quad (\text{A.10})$$

El principio variacional para la energía en el marco de la DFT, asegura que cualquier densidad de prueba da una energía superior o igual a la energía exacta del estado fundamental. Así pues para obtener la densidad exacta del estado fundamental se tiene que encontrar la densidad que minimiza la energía:

$$\left[\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 \quad (\text{A.11})$$

La Teoría de Funcionales de la Densidad es exacta, pero tiene algunos inconvenientes que deben considerarse: 1) No hay una forma explícita del funcional universal de Hohenberg y Kohn que entregue la verdadera E_0 de un sistema. 2) Para poder aplicar el principio variacional que postula el segundo teorema, debe conocerse la forma exacta de $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$. Esto tiene como consecuencia que las energías obtenidas por ciertos funcionales propuestos den valores menores que E_0 , es decir, no son variacionales.

A.4 Aproximación de Kohn-Sham

Un año después de los teoremas propuestos por *Hohenberg y Kohn*, en 1965 *Walter Kohn* y *Lu Jeu Sham* discutieron una manera de abordar estos dos teoremas y sugirieron un camino para determinar el funcional de la densidad que se desconocía hasta ese momento. Basándose en trabajos previos, tal como el modelo de *Fermi-Dirac* o el trabajo de *Hartree-Fock-Slater*, Kohn y Sham introdujeron el concepto de un sistema de referencia de partículas no interactuantes (fermiones sin carga), construido a partir de un conjunto de orbitales (funciones de un solo electrón), de tal manera que la mayor parte de la energía cinética del sistema pudiera ser calculada con una buena precisión. El resto se incorpora a las contribuciones no clásicas de repulsión electrón-electrón que también son desconocidas,

pero en generalmente es una cantidad muy pequeña. Utilizando este método se puede calcular exactamente la mayor cantidad de información posible, dejando sólo una pequeña parte de la energía total que se determinará por un funcional aproximado [64].

La conexión entre este sistema ficticio y el que en realidad se desea estudiar, está establecido al escoger un potencial V_s tal que la densidad resultante de la sumatoria del módulo al cuadrado de los φ_i sea exactamente igual a la densidad del estado de mínima energía de nuestro sistema real de electrones interactuantes.

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (\text{A.12})$$

Las consideraciones teóricas acerca de si se puede dar la densidad exacta a través de un sistema de partículas no interactuantes es aún tema de discusión en física teórica. Para minimizar la energía orbital se emplea el operador de Kohn-Sham.

$$\hat{f}^{ks} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{A.13})$$

Dónde:

$$\hat{f}^{ks} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \quad (\text{A.14})$$

El primer término considera energía cinética y el segundo la energía potencial del sistema de partículas no interactuantes.

El gran acierto de Kohn y Sham, fue darse cuenta de que si no era posible obtener con precisión la energía cinética y la energía de interacción electrón-electrón, al menos se debía obtener lo más exacto que se pudieran estas energías. Propusieron la siguiente funcional para la energía de intercambio–correlación.

$$E_{xc}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (\text{A.15})$$

Donde la funcional de intercambio-correlación en realidad tiene los residuos de comparar, la energía cinética verdadera con la energía cinética de un sistema de partículas no interactuantes T_s , y la energía verdadera de intercambio-correlación con la energía potencial clásica de Coulomb. Desafortunadamente, otra vez, no se conocen las expresiones de las energías exactas, por lo cual, las funcionales de intercambio-correlación que se utilizan son aproximaciones a la exacta.

Con esta última aproximación es posible escribir la energía total de un sistema de N electrones y M núcleos como:

$$E[\rho(\vec{r})]=T_s[\rho]+J[\rho]+E_{xc}[\rho]+E_{ne}[\rho] \quad (\text{A.15})$$

Desarrollando para cada término se obtiene la siguiente expresión.

$$E[\rho(\vec{r})]=-\frac{1}{2}\sum_i^N\langle\varphi_i|\nabla^2|\varphi_i\rangle+\frac{1}{2}\sum_i^N\sum_j^N\iint|\varphi_i|^2\frac{1}{r_{ij}}|\varphi_j|^2d\vec{r}_i d\vec{r}_j+E_{xc}[\rho]-\sum_i^N\int\sum_A^M\frac{Z_A}{r_{iA}}|\varphi_i|^2d\vec{r}_i \quad (\text{A.16})$$

Apéndice B. Método ZORA (Zero Order Regular Approximation)

En sistemas químicos donde están involucrados átomos pesados, como los metales de transición (Rh, Pd, Pt, etc.) los electrones tienen un comportamiento relativista. Por esta razón es necesario corregir tres efectos que conllevan a este comportamiento. El primero es conocido como la corrección *masa-velocidad* y es debido al incremento relativista de la masa del electrón debido a su dependencia con la velocidad. El segundo efecto es la corrección de *Darwin*, que está relacionado con el movimiento oscilatorio de alta frecuencia del electrón, conocido como *Zitterbewegung*. El último efecto corresponde a la corrección *espín-orbita* que corresponde a la interacción del momento magnético intrínseco (espín) con el campo magnético generado por el movimiento de los electrones. Los dos primeros términos son conocidos como escalares. La inclusión o no del operador *espín-orbital* conducirá a la aproximación relativista *espín-orbital o escalar*, respectivamente.

El método ZORA está implementado en el paquete ADF y solo incorpora efectos relativistas escalares. Se ha demostrado que esta aproximación sigue siendo válida incluso para un potencial de Coulomb. En contraste con la aproximación de Pauli que diverge cuando se trata de un potencial de este tipo. Esto indica que el método ZORA da mejores resultados que el formalismo de Pauli.

El método ZORA se obtiene reescribiendo la expresión de la energía y expandiendo en el parámetro $E/(2mc^2 - V)$, que es muy pequeño cerca de los núcleos (de hecho se va a cero cerca de los núcleos) y permanece solo el término de orden cero, se obtiene la siguiente expresión.

$$E = \frac{p^2 c^2}{2mc^2 - V} + V \quad (\text{B.1})$$

En esencia la misma idea mecano-cuántica se puede aplicar sobre la ecuación de *Dirac*, dando lugar a lo que se llama la Aproximación Regular de Orden Cero (ZORA, por sus siglas en inglés), el hamiltoniano estará dado por:

$$\hat{H}_{ZORA} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2mc^2 - V} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + V \quad (\text{B.2})$$

$$\hat{H}_{ZORA} = \sum_i p_i \frac{c^2}{2mc^2 - V} p_i + \frac{mc^2}{(2mc^2 - V)^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}) + V \quad (\text{B.3})$$

La expresión B.3 puede ser escrita como una suma de términos que tienen la simetría de la molécula y un término spin-órbita que es invariante bajo el grupo doble de simetría.

Las ecuaciones de Kohn-Sham con el método ZORA pueden ser escritas utilizando unidades atómicas ($p = -iV$) como:

$$(V + T[V])\Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (\text{B.4})$$

Dónde:

$$T^{ZORA}[V] = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{2c^2 - V} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} = \mathbf{p} \cdot \frac{c^2}{2c^2 - V} \mathbf{p} + \frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\nabla V \times \mathbf{p}), \quad (\text{B.5})$$

$$T_{SR}^{ZORA}[V] = \mathbf{p} \cdot \frac{c^2}{2c^2 - V} \mathbf{p} \quad (\text{B.6})$$

En la ecuación B.5 se hace uso de la identidad,

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (\text{B.7})$$

para las matrices de *Pauli* $\boldsymbol{\sigma}$. El potencial molecular efectivo de Kohn-Sham V utilizado en los cálculos es la suma del potencial nuclear, el potencial de Coulomb debido a la densidad electrónica total y el potencial de intercambio y correlación, para lo cual se utilizan aproximaciones no relativistas. El operador ZORA de energía cinética T^{ZORA} depende del potencial molecular Kohn-Sham. El operador escalar relativista de energía cinética T_{SR}^{ZORA} , es el operador de energía cinética ZORA sin acoplamiento spin-órbita. Este operador se puede utilizar en los casos donde el acoplamiento spin-órbita no es importante. Por comodidad nos referimos a la energía cinética escalar relativista (SR) con $T[V]$.

La sustitución del potencial molecular V por la suma de los potenciales de los átomos de referencia (esféricos y neutros) V_{SA} en el operador de energía cinética no es una aproximación grave, por lo tanto:

$$T[V_{SA}] \approx T[V] \quad (\text{B.8})$$

Aplicar la aproximación B.8 tiene ventaja cuando se resuelven las ecuaciones Kohn-Sham con el método ZORA de forma auto-consistente (SCF) utilizando un conjunto base, uno sólo necesita calcular la matriz de energía cinética ZORA una sola vez, en lugar de calcular en cada ciclo del esquema SCF si se utiliza el potencial molecular completo.

Una mejora de la energía de un electrón se puede conseguir mediante el uso de la expresión de la energía escalar ZORA.

$$\epsilon_i^{escalar} = \frac{E_i^{ZORA}}{1 + \langle \Psi_i | Q[V] | \Psi_i \rangle} \quad (\text{B.9})$$

Dónde:

$$Q^{ZORA}[V] = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \quad (\text{B.10})$$

$$Q_{SR}^{ZORA}[V] = \mathbf{p} \cdot \frac{c^2}{(2c^2 - V)^2} \mathbf{p} \quad (\text{B.11})$$

Apéndice C. Aproximación Frozen Core (núcleo congelado)

El tiempo de cómputo para un cálculo molecular se incrementa con el número de electrones que son tratados variacionalmente. La aproximación de núcleo congelado minimiza el conjunto de base de valencia tratada. Esta aproximación asume que los orbitales de la capa interna no son perturbados cuando un átomo se encuentra en un ambiente molecular. Por lo tanto la población de electrones que se encuentra en las capas internas de la molécula puede ser excluida del cálculo variacional y sólo se utilizan los orbitales moleculares de los electrones de valencia. La aproximación de núcleo congelado ahorra tiempo sin sacrificar la calidad de los resultados.

Para asegurar la ortogonalidad entre los orbitales del núcleo congelado $\{\varphi_i^C\}$ y las funciones de base de valencia $\{\chi_v^V\}$, el conjunto de funciones de valencia se hace explícitamente ortogonal al núcleo congelado. La ortogonalidad entre los dos conjuntos se obtiene añadiendo una función de *core* STO χ_μ^C por cada orbital de *core* φ_i^C .

$$\bar{\chi}_v^V = \chi_v^V + \sum_\mu c_{\mu v} \chi_\mu^C \quad (\text{C.1})$$

Los coeficientes $C_{\mu v}$ son obtenidos con la condición $\langle \varphi_i^C | \bar{\chi}_v^V \rangle = 0$, dando:

$$C = -(S^{CC})^{-1} S^{CV} \quad (\text{C.2})$$

Donde las matrices están definidas como:

$$C_{\mu v} = c_{\mu v} \quad (\text{C.3})$$

$$S_{i\mu}^{CC} = \langle \varphi_i^C | \chi_\mu^C \rangle \quad (\text{C.4})$$

$$S_{iv}^{CV} = \langle \varphi_i^C | \chi_v^V \rangle \quad (\text{C.5})$$

La adición de funciones de *core* al el conjunto de base no aumenta el tamaño de la matriz secular, ya que los coeficientes de las funciones de *core* son fijados por la condición de ortogonalidad. Sólo las matrices F y S en la base $\{\bar{\chi}\}$ son necesarias. Los orbitales de *core* se utilizan de forma implícita en la función de onda y explícitamente en el cálculo de los

potenciales de Coulomb y de intercambio, usualmente se toman a partir de cálculos atómicos muy precisos, donde φ_i^c es una combinación lineal de varios STOs por cada capa del núcleo.

El programa ADF ofrece para la mayoría de los átomos de la tabla periódica varios conjuntos de base con diferentes niveles de aproximación de núcleo congelado, incluyendo conjuntos de base *all-electron* para evitar la aproximación de núcleo congelado por completo.

Apéndice D. Análisis de población de Hirshfeld

El análisis de población de Hirshfeld está basado directamente sobre la densidad electrónica como una representación del espacio, lo que hace que este método no dependa del conjunto de base utilizado. Este método hace uso de la densidad electrónica de la molécula y de una pro-molécula ficticia. La pro-molécula se define como la suma de todas las densidades atómicas del estado fundamental (por lo general de forma esférica):

$$\rho_{pro-molécula}(\vec{r}) = \sum_B \rho_B(\vec{r}) \quad (D.1)$$

La densidad electrónica de la molécula real ($\rho_{molécula}(\vec{r})$) en cada punto del espacio entonces se distribuye sobre los átomos A en la misma proporción que las densidades atómicas $\rho_A(\vec{r})$ contribuyen en ese punto a la densidad de la pro-molécula:

$$\rho_A^{molécula}(\vec{r}) = \left(\frac{\rho_A(\vec{r})}{\rho_{pro-molécula}(\vec{r})} \right) \rho_{molécula}(\vec{r}) \quad (D.2)$$

Con

$$w_A(\vec{r}) = \frac{\rho_A(\vec{r})}{\rho_{pro-molécula}(\vec{r})} \quad (D.3)$$

Donde $w_A(\vec{r})$ se define como la función de reparto, que especifica la contribución relativa de la densidad de cada átomo A en la densidad de la pro-molécula para la posición (\vec{r}). La función de reparto es positiva para todos los átomos y su suma es igual a 1. La carga atómica de Hirshfeld se obtiene de la diferencia de la carga nuclear del átomo A Z_A con la integral de densidad asociada con el átomo A.

$$Q_A^{Hirshfeld} = Z_A - \int \left(\frac{\rho_A(\vec{r})}{\rho_{pro-molécula}(\vec{r})} \right) \rho_{molécula}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (D.4)$$

Observamos que el esquema de Hirshfeld representa de una manera natural las cargas atómicas, por el hecho de que cada átomo tiene un cierto tamaño característico.

Bibliografía

1. D.J. Wuebbles. *Science* 326 (2009) 56-57.
2. “Nitrous Oxide and Climate Change”. Edited by K. Smith. **2010**, Earthscan. London. Washington D.C.
3. A. R. Ravishankara, J. S. Daniel, R. W. Portmann. *Science* 326 (2009) 123-125.
4. D. Kanter, D.L. Mauzerall, A.R. Ravishankara, J.S. Daniel , R.W. Portmann, P.M. Grabel, W.R. Moomaw, J.N. Galloway. In *corrections to Proc Natl Acad Sci U S A*. 110 (2013) 4451-57.
5. O. Olvera-Neria, R. Avilés, H. Francisco-Rodríguez, V. Bertin, R. García-Cruz, J. C. González-Torres, E. Poulain. *J. Mol. Model.* 21 (2015) 80
6. E. Poulain, O. Olvera-Neria, V. Bertin. *Chemical Physics Letter* 494 (2010) 223–227.
7. M.-L. Tsai, R. G. Hadt, P. Vanelderen, B. F. Sels, R. A. Schoonheydt. *J. Am. Chem. Soc.* 136, (2014) 3522-3529. “[Cu₂O]²⁺ active site formation in Cu–ZSM5: geometric and electronic structure requirements for N₂O activation”.
8. K. Yuzaki, T. Yarimizu, S. Ito, K. Kunimori, *Catal. Lett.* 47 (1997) 173 – 175.
9. Y. Li, J. N. Armor, *Appl. Catal. B Environmental* 1 (1992) L21 – L29.
10. J. A. Ryder, A.K. Chakraborty, A. T. Bell. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7059 - 7064.
11. J.-F. Paul, J. Pérez-Ramirez, F. Ample, J.M. Ricart. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 17921 – 17927.
12. A. Kokalj, T. Matsushima. *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 034708 – 034718.
13. S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, D. J. Harding, T. R. Walsh, M. Haertelt, C. Kerpel, P. Gruene, G. Meijer, A. Fielicke, S. R. Mackenzie. *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 2489 – 2497.
14. M. Haruta, *Chem. Rec.* 3, (2003) 75-87.
15. A. Endou, Ch. Jung, T. Tomonori, M. Kubo, P. Selvam, A. Miyamoto. *Appl. Surf. Sci.* 223 (204) 159 – 167
16. G. Centi, G. E. Arena, S. Perathoner., *J. Catal.* 216 (2003) 443–454.
17. D. Harding, S.R. MacKenzie, T.R. Walsh. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 18272 – 18277.

18. M. S. Ford, M. L. Anderson, M. P. Barrow, D. P. Woodruff, T. Drewello, P. J. Derrick, S. R. Mackenzie. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7 (2005) 975–980.
19. M. L. Anderson, M. S. Ford, P. J. Derrick, T. Drewello, D.P. Woodruff, S. R. Mackenzie. *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 10992–11000.
20. M. B. Torres, F. Aguilera-Granja, L.C. Balbás, A. Vega. *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011) 8350–8360.
21. M. A. Mora, M. A. Mora-Ramírez, M. F. Rubio-Arroyo. *Int. J. of Quantum Chem.* 110 (2010) 2541-2547.
22. I. N. Levine, *Química Cuántica*, 5ª edición, Prentice Hall, Madrid (2001). 309–311.
23. Y. –Ch. Bae, H. Osanai, V. Kumar, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 195413–1–195413–7.
24. S. Shetty, S. Strych, A.P.J. Jansen, R. A. van Santen. *Can. J. Chem.* 87 (2009) 824-831.
25. B. V. Reddy, S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao, P. Jena. *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 5214–5222.
26. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864 – B871.
27. W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133 – A1138.
28. E. van Lenthe, E.J. Baerends and J.G. Snijders. *J. of Chem. Phys.*, 99 (1993) 4597.
29. E. van Lenthe, E.J. Baerends and J.G. Snijders. *J. of Chem. Phys.*, 101 (1994) 9783.
30. E. van Lenthe, A.E. Ehlers and E.J. Baerends. *J. of Chem. Phys.*, 110(1999) 8943.
31. G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, S.J.A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E.J. Baerends, J.G. Snijders and T. Ziegler. *J. of Computational Chem.* 22 (2001) 931.
32. C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. te Velde and E.J. Baerends. *Theoretical Chem. Accounts*, 99 (1998) 391.
33. ADF2013, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
34. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865 – 3868.
35. R. Avilés, E. Poulain, O. Olvera-Neria, V. Bertin. *J. Molec. Catal. A: Chemical* 376 (2013) 22 – 33.
36. A. Bouferguene, M. Fares, P. E. Hoggan. *Int. J. of Quantum Chem.* 57 (1996) 801-810.
37. F. L. Hirshfeld. *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* 44 (1977) 129.

38. C. Fonseca Guerra, J.W. Jandgraaf, E.J. Baerends, F.M. Bickelhaupt. *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 189-210.
39. "Computational Studies Molecules and Condensed Matter" by Enrique Poulain, Acta Universitatis Upsaliensis, Abstracts of Uppsala Dissertations from the Faculty of Sciences, No. 569, Uppsala, Sweden 1980, ISBN 91-554-1055-3, ISSN 0345-0058.
40. C. E. Moore. Atomic Energy Levels, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. No. 467 3 (1970).
41. L. Callender, P. A. Hackett, D. M. Rayner. *J. Opt. Soc. Am. B*, 5 (1988) 614-618.
42. K. A. Gingerich, D. L. Cocke. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 9 (1972) 536-536.
43. D. L. Cocke, K. A. Gingerich. *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1958-1965.
44. H. Wang, H. Haouari, R. Craig, Y. Liu, J.R. Lombardi, D.M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 2101–2104.
45. J.D. Langenberg, M.D. Morse, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 2331–2335.
46. S. Castillo, A. Cruz, A. Cuan, A. Ramirez-Solis, E. Poulain, G.D. Angel. *Int. J. Quantum Chem.* 56 (1995) 549–557.
47. I. Shim, *Mat.-Fys. Medd. K. Dan. Vidensk. Selsk.* 41 (1985) 147–207.
48. K. Balasubramanian, D.W. Liao, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3989–3992.
49. F. Illas, J. Rubio, J. Canellas, J.M. Ricart, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 2603–2610.
50. T. Futschek, M. Marsman, J. Hafner. *J. Phys. Condens. Matter*, 17 (2005) 5927–5963.
51. V. Bertin, R. López-Rendón, G. del Ángel, E. Poulain, R. Avilés, V. Uc-Rosas. *Int. J. Quantum Chem.* 110 (2010) 1152-1164.
52. L. Wang, Q. Ge. *Chem. Phys. Lett.* 366 (2002) 368 – 376.
53. Ch-H. Chien, E. Blaisten-Barojas, M.R. Pederson. *Phys. Rev. A*, 58 (1998) 2196–2201.
54. Y. Jinlong, F. Toigo, W. Kelin, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 7915–7924.
55. W. A. Weber and B. C. Gates. *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 10423-10434.
56. E. K. Plyler, E. F. Barker. *Phys. Rev.* 38 (1931) 1827–1836.
57. F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn. *Applied Catalysis B: Environmental* 9 (1996) 25–64.
58. A.V. Leont'ev, O. A. Fomicheva, M.V. Proskurnina, N. S. Zefirov. *Russ. Chem. Rev.* 70 (2001) 91–104.

59. "Past and Present in DeNO_x Catalysis: From Molecular Modeling to Chemical Engineering". Chapter 3. F. Zaera. Pg. 81. Edited by P. Granger and V. I. Pârvulescu. 2007. Elsevier BV. Series: Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 171
60. "Methods of experimental physics, vacuum physics and technology". L. Marton, G.L. Weissler. pag.231. Edit. Academic press inc. Vol. 14 London 1979.
61. T. Shimanouchi. Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Vol. 1, NSRDS NBS-39.
62. Huber, K.P.; Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules,, Van Nostrand Reinhold Co., 1979
63. A. Garritz. Educ. Quím. 25 E1 (2014) 170-175.
64. W. Kosh, M. C. Holthausen. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. 2^{da} ed. Germany (2001) 29-47.
65. C. Fiolhais F. Nogueira M. Marques. A Primer in Density Functional Theory. Edit. Springer. Germany (2003) 1-5.
66. J. A. Bort, J. Beltrán. Química teórica y computacional. Edit. Universitat Jaume. (2000) 119-121.